

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934-1935

N° 8

Contribution à l'Etude de la Déliquescence et de l'Efflorescence

(Détermination des Etats Hygrométriques Critiques)

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Pharmacie)

présentée et soutenue le

1935

PAR

Maurice DIESNIS

Pharmacien

JURY

{ MM. DAMIENS, *Président*
FABRE, *Professeur*
BEDEL, *Agrégé*

GAP

Louis JEAN, Imprimeur-Editeur, 6, avenue de Provence

1935

BIO-MEDICAL LIBRARY
UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934-1935

N° 3

Contribution à l'Etude de la Déliquescence et de l'Efflorescence

(Détermination des Etats Hygrométriques Critiques)

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Pharmacie)

présentée et soutenue le

1935

PAR

Maurice DIESNIS

Pharmacien

JURY

{ MM. DAMIENS, *Président*
FABRE, *Professeur*
BEDEL, *Agrégé*

GAP

LOUIS JEAN, Imprimeur-Editeur, 6, avenue de Provence

1935

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUERIN, *Doyen*, O. ✱, ☼ I.

P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☼ I.

P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. GUERIN, O. ✱, ☼ I.	Botanique générale.
PERROT, O. ✱, ☼ I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, O. ✱, ☼ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☼ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. ✱, ☼ I.	Chimie analytique.
GORIS, O. ✱, ☼ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☼ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☼ I.	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, ☼ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☼ I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☼ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☼ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☼ I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire: M. RADAIS, O. ✱, ☼ I.

Professeurs honoraires: MM. BEHAL G. O. ✱, ☼ I. et DELEPINE, O. ✱, ☼ I.
membres de l'Institut et GUERBET, ✱, ☼ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, ✱, ☼ I. .	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☼ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☼ I.	Hydrologie et Hygiène.
PICON, ☼ I.	Chimie minérale.
BACH, ☼ I.	Microbiologie.
FLEURY ☼ I.	Chimie organique.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☼ A.
PICON, ☼ I.
MASCRE, ☼ I.
FLEURY, ☼ I.

MM. BACH, ☼ I.
BEDEL, ☼ I.
REGNIER, ☼ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☼ I., <i>agréé</i> , chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, ☼ I. et REGNIER, ☼ I. : <i>agréés</i> ,	chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUEGES, ☼ I.	Micrographie.
LEROUX ☼ I.	Physique.
DEVAL, ✱, ☼ I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, ☼ I., PICON, ☼ I. et MASCRE, ☼ I. :	<i>agréés</i> , chargés des travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en chef : M. BERNARD, ☼ I.



A

Monsieur DAMIENS

Professeur à la Faculté de Pharmacie

Témoignage de respectueuse et vive gratitude.



A
MES PARENTS

Témoignage de profonde affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Introduction

Qu'il nous soit permis, avant de commencer l'exposé de ce travail, de remercier M. le Professeur Damiens pour ses conseils éclairés et pour la bienveillance inlassable avec laquelle il nous a guidé pendant tout le temps passé dans son laboratoire. Nous avons trouvé en lui le guide le plus sûr et le plus dévoué et nous tenons à lui en exprimer toute notre reconnaissance.

Nos remerciements vont également à M. le Professeur Fabre qui, malgré ses nombreuses obligations, a bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Nous tenons aussi, et tout particulièrement, à dire notre profonde gratitude à M. le Professeur agrégé Bedel; durant deux années, nous avons eu l'honneur d'être, en qualité de moniteur, sous ses ordres directs et nous n'avons cessé de ressentir les effets de son affectueuse bienveillance qu'il a bien voulu nous manifester aujourd'hui encore par sa présence comme membre de notre jury.

Nous exprimons encore notre reconnaissance à M. l'Assistant Dolique et à tous les camarades et compagnons de travail qui nous ont si amicalement entouré.

Le Conseil de la Faculté a bien voulu nous attribuer une subvention sur la Fondation Moissan qui nous a grandement aidé dans la poursuite de nos expériences. Nous prions M. le Doyen d'agréer l'expression de nos très vifs remerciements.

*
**

Un long usage a fait des deux mots « déliquescence » et « efflorescence » des termes officiels. Les anciens manuels de Chimie, comme les plus récents, leur ont donné force de loi en les appliquant tour à tour aux sels minéraux et organiques les plus divers, pour désigner la propriété que possèdent ceux-ci, soit d'absorber la vapeur d'eau atmosphérique, s'ils sont anhydres ou hydratés, soit de perdre une partie ou toute leur eau de cristallisation, s'ils sont seulement hydratés.

Ni le Codex français, ni les Codex étrangers n'ont échappé à cette manière de voir qui, si elle met en garde le Pharmacien contre l'altération de ses produits, n'en reste pas moins aussi imprécise et aussi peu scientifique que possible. On a d'ailleurs jugé bon, dans la plupart des cas, de renforcer ou d'affaiblir la valeur des mots en les accompagnant d'un adverbe. Les expressions : « très déliquescent », « légèrement efflorescent », « extrêmement déliquescent », « efflorescent », etc..., montrent bien l'imprécision des termes et l'embarras qu'ont éprouvé les auteurs qui ont cru devoir distinguer des degrés pour définir cette propriété, en fait, aussi caractéristique d'un corps que toute autre propriété physique.

Il est bien évident aussi que l'expression : « inaltérable à l'air », si souvent employée, n'a en elle-même aucune valeur réelle, pas plus d'ailleurs que celles de « non hygroscopique », ou « n'est pas efflorescent » qui ont la prétention d'être rassurantes.

L'importance d'une telle question n'échappe pourtant à personne, et ce n'est pas seulement au point de vue de la bonne présentation des produits que l'Industriel et le Pharmacien sont gênés, mais bien aussi pour des motifs plus graves, qui affectent la qualité ou la teneur en principe actif. Prenons le Codex de 1908 à la page : Sulfate basique de

Quinine à huit molécules d'eau et lisons le passage suivant : « Exposé à l'air, il s'effleurit très rapidement et perd ainsi jusqu'à 6 molécules d'eau... Il résulte de ces propriétés... que le sel de commerce est, le plus souvent, légèrement effleuri, et... par conservation dans des vases mal fermés, il perd par efflorescence des quantités d'eau importantes, susceptibles de modifier sa teneur en quinine ; le sel officinal doit retenir environ 16 centièmes d'eau de cristallisation. On remarquera, à ce sujet, que l'usage d'un sulfate effleuri à l'air... peut occasionner dans la dose de quinine délivrée une erreur en plus, susceptible d'atteindre et même de dépasser un neuvième ». Il en est de même du sulfate neutre de quinine qui peut perdre six molécules d'eau de cristallisation sur sept, soit 19,71 % de son poids. Le sulfate neutre de sodium à dix molécules d'eau peut voir disparaître la totalité de cette eau de cristallisation, soit 55,9 % de son poids. Alcaloïdes, sels organiques et minéraux peuvent ainsi nous fournir de nombreux exemples où l'état hygrométrique atmosphérique agit d'une façon défavorable sur leur conservation.

*
**

DÉFINITIONS CLASSIQUES. — Certaines substances, mises au contact de l'air humide, ou d'une atmosphère humide, se dissolvent dans l'eau qu'elles ont attirée : c'est ainsi que se manifeste expérimentalement la « déliquescence ».

Si d'autre part, un corps dans la composition duquel entre de l'eau d'hydratation se trouve placé dans une atmosphère relativement sèche, il peut abandonner une partie ou la totalité de son eau de cristallisation ; dans ces conditions, il est dit « efflorescent ».

Ainsi, le Codex français, parlant de la conservation de l'acétate de sodium à trois molécules d'eau, s'est cru obligé de

dire : « sel efflorescent dans l'air sec, déliquescent dans l'air humide » ; c'est là un exemple typique qui met en évidence la valeur très relative des expressions qu'il faut en réalité rattacher à une seule caractéristique du corps en jeu, s'il s'agit d'un hydrate salin : sa tension critique de vapeur d'eau à une température donnée.

C'est DEBRAY⁽¹⁾ qui, appliquant aux sels hydratés les travaux d'H. Sainte-Claire Deville sur le phénomène de dissociation, fut amené, en étudiant le phosphate de sodium à douze molécules d'eau, à préciser scientifiquement ce qui, avant lui, n'était qu'un fait enregistré, au mécanisme inconnu. Ce savant s'exprime ainsi :

« Les sels hydratés qui ne s'effleurissent point dans l'air, doivent cette propriété à cette circonstance que la tension de vapeur qu'ils émettent aux températures ordinaires est toujours inférieure à celle que possède habituellement la vapeur d'eau contenue dans l'air ; ces mêmes sels s'effleurissent dès qu'ils sont placés dans une atmosphère où la force élastique de la vapeur d'eau est plus faible que celle de la vapeur qu'ils émettent à la température de l'expérience ».

Dans cette citation se trouvent donc précisées les deux notions de tension critique et de température : ce sont en effet celles qui dominent toute la question.

Désignons par p la tension de vapeur d'eau de la solution aqueuse saturée d'une substance à une certaine température. Si P représente la tension de vapeur d'eau de l'atmosphère où la substance est placée, celle-ci sera déliquescente si $P > p$.

Un cas particulièrement intéressant à considérer est celui où, dans une atmosphère illimitée (cas de l'air atmosphérique), P est notablement supérieur à p : la substance absorbe la

vapeur d'eau jusqu'à formation, d'abord de sa solution saturée, puis d'une solution étendue ayant une tension égale à P. L'équilibre est alors réalisé.

Un sel n'est ni efflorescent, ni déliquescent d'une façon absolue. La déliquescence est d'autant plus favorisée que l'air ambiant est plus humide et que la tension de vapeur de la solution saturée de la substance est plus faible. Par contre, un corps hydraté est d'autant plus efflorescent que l'air ambiant est plus sec et que sa tension de dissociation est plus élevée.



En 1888, LESCŒUR ⁽²⁾, dans sa thèse de doctorat ès-sciences, a étudié la « Dissociation des hydrates salins et des composés analogues ». Il avait surtout pour but d'établir une méthode permettant de déduire des courbes de tensions de vapeur, l'existence de composés définis. C'est lui qui a généralisé la théorie de DEBRAY ⁽¹⁾ et qui en a montré l'importance pratique au point de vue purement chimique.

Incidemment, au cours de son travail, il a été conduit à porter son attention sur des faits relatifs à la déliquescence et surtout à l'efflorescence, puisque normalement il opérait sur des produits qui perdaient de l'eau au cours de l'expérimentation.

LESCŒUR ⁽²⁾ a défini les corps par leur « tension relative » à une température donnée, c'est-à-dire par le rapport de la tension de leur solution saturée ou de leur tension de dissociation à celle de la vapeur d'eau saturante.

Mais il n'est pas entré dans une étude plus approfondie, car on ignorait encore, à l'époque où furent faites ses expériences, les variations de l'état hygrométrique de l'air avec les saisons, les régions, l'altitude, etc...

C'est ainsi, par exemple, qu'étudiant le nitrate de calcium

hydraté, il le considère comme « faiblement déliquescent ». Pour le nitrate anhydre, sa déliquescence est « variable » et « dépend de la nature des poussières atmosphériques et des conditions de température ».

Le sulfate de zinc ordinaire, dit-il, dont la tension relative est de 0,52 à 20° est « à la limite des sels efflorescents. Il n'est pas déliquescent parce que sa solution saturée présente une tension relative de 0,88, par rapport à la tension maximum de l'eau ».

De telles conclusions sont trop vagues pour être admises sans discussion.

*
**

Récemment, M. A. DAMIENS⁽³⁾ a précisé le problème et il a fait ressortir, en s'appuyant sur des milliers de mesures faites par les soins de l'Office National Météorologique, que le degré hygrométrique de l'air varie, en valeur absolue, entre des limites très étendues (de 9 à 100 pour la France en quatre années). Il en résulte que « presque toutes les conditions possibles sont réalisées à leur tour selon les lieux et les époques ».

M. Damiens a alors proposé d'adopter une définition précise au sujet de la propriété d'absorber ou de perdre de l'eau au contact de l'air en introduisant les constantes déterminées ci-dessous :

SELS NON HYDRATÉS. — On détermine expérimentalement les tensions p de la solution saturée à différentes températures et l'on appelle par convention H_c ou « état hygrométrique critique » la valeur $\frac{p \times 100}{P}$ à une température choisie arbitrairement (20° ou 25° par exemple); la valeur P étant

celle de la tension de la vapeur d'eau saturante à la même température. Les tensions de la vapeur d'eau à 20° et à 25° étant respectivement, d'après les déterminations les plus récentes, égales à 17 mm. 535 (20°) et 23 mm. 756 (25°), la formule se simplifie ainsi :

$$\begin{aligned} \text{à } 20^{\circ}, \quad H_c &= 5,7028 \, p, \\ \text{à } 25^{\circ}, \quad H_c &= 4,2094 \, p. \end{aligned}$$

Pour les sels anhydres, il y a stabilité pour tous les états hygrométriques de l'atmosphère inférieurs à H_c .

SELS HYDRATÉS. — Pour les sels hydratés, on distingue un « état hygrométrique critique minimum » — H_c min. — en dessous duquel le corps se déshydrate et est efflorescent, et, d'autre part, un « état hygrométrique critique maximum » — H_c max. — au-dessus duquel il se montre déliquescent :

$$H_c \text{ min.} = \frac{p' \times 100}{P} = 5,7028 \, p' \text{ (à } 20^{\circ}) \text{ (} p' = \text{tension de dissociation de l'hydrate).}$$

$$H_c \text{ max.} = \frac{p \times 100}{P} = 5,7028 \, p \text{ (à } 20^{\circ}) \text{ (} p = \text{tension de la solution saturée).}$$

Ces expressions offrent l'avantage d'être immédiatement comparables aux indications d'un hygromètre, enregistreur par exemple. Elles permettent de dire immédiatement si un corps est stable ou non, connaissant l'état hygrométrique de l'air et la température.

Pour les sels hydratés, en effet, il y a stabilité pour tous les états hygrométriques intermédiaires entre H_c min. et H_c max.

Mais, pour utiliser ces principes à la définition pratique de

la déliquescence et de l'efflorescence, non seulement il fallait connaître les fluctuations atmosphériques, mais il était en outre nécessaire de déterminer les valeurs H_c aux températures courantes.

La littérature est pauvre en mesures de cet ordre. Les auteurs qui ont mesuré des tensions de solutions saturées ou des tensions de dissociation de corps hydratés ont opéré en général à température relativement élevée. Les déterminations sont en effet beaucoup plus faciles, les tensions à mesurer étant plus fortes. Par suite, les valeurs connues ne permettent le plus souvent pas de porter une appréciation sur la façon de se comporter des corps aux températures dites « ordinaires ».

C'est pour combler cette lacune de la littérature scientifique que M. Damiens nous a confié ce travail. Nous devons étudier tout particulièrement les produits chimiques utilisés en Pharmacie, ce qui correspond à un programme assez important.

Nous avons voulu présenter le plus possible de valeurs numériques. Dans ce but, il était nécessaire de réaliser un appareillage commode et précis, permettant la mesure des tensions de vapeur de solutions saturées et d'hydrates salins. Nous exposerons le détail de la technique choisie après un examen critique approfondi des méthodes employées avant nous par les différents expérimentateurs. Nous mentionnerons ensuite nos résultats, mis en parallèle avec ceux que la littérature nous a offerts. Un tableau général, où les tensions de vapeur seront converties en « Etats Hygrométriques Critiques », complètera ce travail et nous permettra, en jetant un coup d'œil d'ensemble sur la question, d'en tirer des conclusions tant théoriques que pratiques.

Historique des mesures des tensions de vapeur des solutions saturées et des hydrates salins

La littérature concernant la mesure des tensions de vapeur des solutions saturées et des hydrates salins est extrêmement dispersée ; après avoir consulté les nombreuses références bibliographiques s'y rapportant, nous avons été amené à classer en diverses catégories les méthodes utilisées par les différents expérimentateurs.

Nous allons successivement étudier :

La *méthode statique*, elle-même subdivisée en :

statique *simple* ;

statique préconisée par JOHNSTON ;

— utilisant l'*isoténiscope* ;

— *différentielle*.

La *méthode classique des dessiccateurs*.

La *méthode du point de rosée*.

La *méthode dynamique*, ou méthode de saturation de l'air.

La *méthode d'ébullition*

Enfin, les *méthodes indirectes*.

I. METHODES STATIQUES

A. — METHODE STATIQUE SIMPLE

Exposé. — La méthode statique, en raison de son apparente simplicité, a été la première méthode employée. MAGNUS,⁽⁴⁾ en 1836, puis WÜLLNER,⁽⁵⁾ introduisirent dans le vide d'un baromètre rempli de mercure, placé sur une cuve à mercure, une petite quantité de la solution à examiner. La force élastique de la tension de vapeur du liquide provoque, dans le baromètre, une chute de mercure égale à la tension de vapeur de la solution à la température de l'expérience.

WIEDEMANN⁽⁶⁾ adapte sur un manchon de fer servant de réservoir commun un certain nombre de baromètres; dans l'extrémité fermée desquels se trouvent logés et retenus, au moyen d'un ressort d'acier, quelques fragments de l'hydrate salin à étudier. On plonge le tout dans un bain qu'on amène à une température déterminée et, comme précédemment, on note pour chaque baromètre la dépression de la colonne mercurielle. NAUMANN⁽⁷⁾, puis H. PRECHT et K. KRAUT⁽⁸⁾ font de même.

PAREAU⁽⁹⁾ emploie un appareil qu'il nomme baromètre-pompe, composé essentiellement d'un baromètre dont l'extrémité supérieure est munie d'un robinet à trois voies, permettant de faire communiquer la chambre barométrique :

a) avec une machine à faire le vide ;

b) avec une ampoule renfermant l'hydrate à dissocier ; en manœuvrant le robinet, on peut donc à volonté :

1. Faire le vide dans la chambre barométrique et la dessécher ;

2. Faire le vide sur le sel hydraté et le déshydrater partiellement ;

3. Mettre en communication le sel avec l'espace barométrique.

Le tout plonge dans un bain d'eau dont la température peut être élevée et maintenue constante.

TAMMANN ⁽¹⁰⁾ et RAOULT ⁽¹¹⁾ n'apportent pas de grand changement à ce que nous venons de décrire.

MONDAIN-MONVAL ⁽¹²⁾ emploie un dispositif un peu spécial.

LESCOEUR ⁽²⁾ (fig. 1) utilise un tube barométrique H retourné sur une cuve à mercure. On a placé à son extrémité un petit tube A contenant la substance en expérience. Dans ce baromètre passe un tube semi-capillaire B ouvert à son extrémité

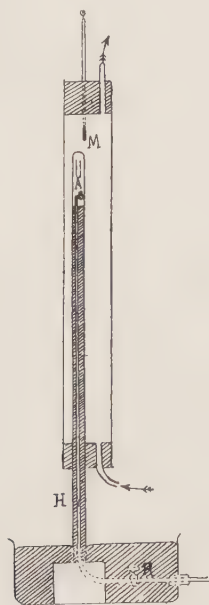


Fig. 1
Appareil de Lescœur

supérieure et qu'un robinet à trois voies R permet de mettre en communication, soit avec une trompe à vide, soit avec la cuve à mercure. Enfin, un tube de fort diamètre M enveloppe la plus grande partie du baromètre et permet une circulation de la vapeur d'eau ou la vapeur d'autres liquides.

Expérience. — On fait d'abord le vide dans l'appareil par B; on introduit alors la vapeur dans le manchon M. La substance contenue dans la chambre barométrique se trouve bientôt portée à une température constante, correspondant à la tension de la vapeur introduite, 100° par exemple s'il s'agit de l'eau, 78° pour l'alcool éthylique, et le niveau du mercure se déprime rapidement.

On recommence plusieurs fois le même processus expérimental, la dépression de la colonne mercurielle mesure la tension de vapeur.

LESCŒUR reconnaît ne pas avoir de chiffres dont la précision dépasse le millimètre.

MARCEL SAVÉ ⁽¹³⁾, en 1923, dans sa thèse sur « Les Hydrates du chlorure et du bromure d'uranyle », usa, après perfectionnements, de la méthode de LESCŒUR ⁽²⁾.

DEBRAY ⁽¹⁾ chercha à déterminer les tensions de dissociation des sels hydratés en introduisant dans un tube en verre l'hydrate salin à dissocier à côté d'un petit manomètre à mercure. Cela fait, on étrangle le tube à sa partie inférieure et on scelle à la lampe après y avoir maintenu quelque temps le vide aussi parfait que possible. Le tube ainsi préparé est placé dans un thermostat; on lit le niveau du mercure dans les deux branches du manomètre.

MOSER ⁽¹⁴⁾, BOLTE ⁽¹⁵⁾ et WHITE ⁽¹⁶⁾ continuèrent à employer cette méthode de DEBRAY ⁽¹⁾. C'est aussi celle que nous avons adoptée.

Critiques. — Si nous éliminons les difficultés supplémentaires rencontrées par les premiers expérimentateurs employant la méthode barométrique, et qui sont :

obtenir un excellent baromètre ;

ne pas salir le mercure par la solution ou l'hydrate introduits ;

ne pas déformer le ménisque ;

ne pas faire adhérer le métal au verre ;

les obstacles suivants restent à surmonter :

1° Se débarrasser des moindres traces d'air contenues dans la solution saturée et l'espace situé au-dessus.

APPLEBEY et HUGHES ⁽¹⁷⁾ se sont efforcés d'y remédier par un dispositif ingénieux mais assez compliqué : Le sel est placé dans un petit ballon en relation, d'une part avec un manomètre, d'autre part avec un long tube continué par un ballon contenant de l'eau pure fraîchement distillée ; le tube et le ballon sont séparés par une cloison mince qu'il sera facile de briser au moment voulu en faisant basculer un corps lourd et dur ; on fait d'abord le vide dans le tube, puis dans le ballon où l'on évapore ainsi une grande partie de l'eau distillée ; d'un côté de la cloison, l'appareil contient le sel sec, de l'autre, l'eau pure, tous les deux libres d'air et dans le vide ; la cloison est alors brisée, l'eau pure distille sur le sel sec jusqu'à en dissoudre environ la moitié ; on scelle à la lampe à ce moment.

On peut plus simplement faire bouillir à plusieurs reprises sous le vide la solution saturée et l'agiter.

Pour les cristaux hydratés, ce sont les gaz absorbés ou occlus à leur surface qui peuvent fausser les résultats.

2° Il faut éviter la formation d'une couche superficielle n'ayant par la même concentration que la solution étudiée et,

partant, une tension de vapeur différente. Une agitation fréquente est donc nécessaire.

3° Erreurs dues à l'humidité absorbée par les parois et aux gouttelettes de solution adhérant à la face interne des tubes.

4° Difficulté d'obtenir un bon équilibre de tension; le temps nécessaire pour avoir des résultats constants varie avec les substances et est quelquefois très long.

5° Erreurs dans les lectures.

*
**

B. — METHODE STATIQUE PRECONISEE PAR JOHNSTON

Exposé. — JOHNSTON ⁽¹⁸⁾ (Fig. 2), employa l'appareil suivant : une petite boule K contient la solution saturée; les

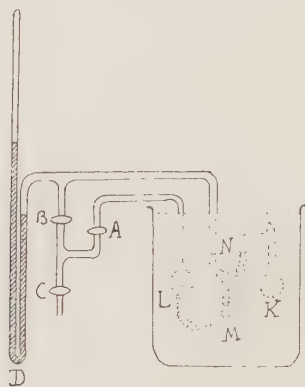


Fig. 2
Appareil de Johnston

robinets A, B et C étant ouverts, on fait le vide à la trompe, les niveaux du mercure dans les deux branches L et M sont

alors identiques (il en est de même dans le manomètre D lorsque K est refroidi), on ferme B et on introduit de l'air par C et A, de façon à faire remonter le mercure dans la branche M; la communication avec l'ampoule K est coupée. La tension de la vapeur est mesurée en lisant la différence de niveau au manomètre D.

BAHR, ⁽¹⁹⁾, puis PRIDEAUX ⁽²⁰⁾ utilisèrent cette méthode.

LEOPOLD et John JOHNSTON ⁽²¹⁾ rapportent que, pour les pressions inférieures à 60 mm., on a seulement besoin du manomètre subsidiaire N. Dans ce cas, on fait le vide, les robinets A, B, C étant ouverts, puis on ferme B et on introduit de l'air par C et A; le mercure remonte dans N, on ferme A, on rouvre B et on tire à la trompe; enfin, le vide étant fait, on ferme B. La différence de niveau est lue dans les deux branches du manomètre subsidiaire.

FOOTE, SAXON et DIXON ⁽²²⁾ emploient en plus un dispositif spécial pour former la solution en l'absence d'air. Cette méthode est en effet sujette aux mêmes erreurs que celles décrites précédemment à propos de la méthode statique simple et dont la présence des traces d'air est la principale.

*

**

C. — METHODE STATIQUE UTILISANT L'ISOTENISCOPE

Principe. — SMITH et MENZIES ⁽²³⁾ ont réalisé ce qu'ils appellent un « Isoténiscope » voulant indiquer par là que cet appareil montre le moment où deux pressions deviennent égales (Fig. 3).

Exposé. — La solution saturée ou l'hydrate dont on veut mesurer la tension sont enfermés dans le petit ballon A relié

à un tube en U : N, contenant un liquide qui ne doit pas avoir de tension de vapeur propre, appréciable aux températures considérées, et dans lequel la vapeur de la substance ne doit pas se dissoudre, ni réagir chimiquement (on emploie généralement une huile minérale lourde); chaque branche du tube en U est pourvue d'un petit renflement afin d'éviter les phénomènes de capillarité.

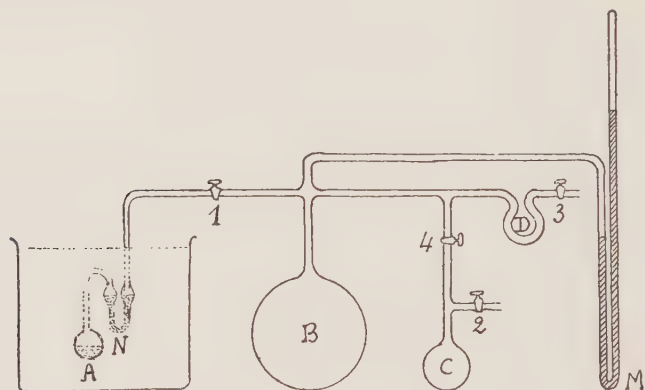


Fig. 3
Isoténiscope

On fait le vide à la trompe en 2, tous les robinets étant ouverts, sauf 1 et 3. Ceci fait, on ferme 2 et 4, on ouvre 1, la diminution de pression dans l'isoténiscope cause l'ébullition du liquide enfermé dans A, ce qui chasse tout l'air contenu dans le petit ballon. La pression dans ce ballon est alors la tension de vapeur de la solution saturée seule ou de l'hydrate. On tourne lentement le robinet 3 qui permet l'admission d'une quantité d'air (qui se dessèche en D), capable de réaliser l'égalité des niveaux dans les deux branches du tube en U : N; si un excès d'air a été admis, on ouvre avec précaution le robinet 4 communiquant avec la réserve de vide C de manière

à amener sur une même ligne les deux niveaux. La pression dans tout l'appareil est alors identique à celle de la portion comprise dans le petit ballon A jusqu'au ménisque du liquide enfermé dans N à la température du thermostat. Cette pression est lue au manomètre M. La même expérience était répétée plusieurs fois jusqu'à constance des résultats.

Note. — Il est donc seulement nécessaire de plonger dans le thermostat la partie de l'appareil comprenant la solution saturée ou le liquide.

Cette méthode a été appliquée par DERBY et YNGVE ⁽²⁴⁾ EDGER et SWAN ⁽²⁵⁾, EWING ⁽²⁶⁾, ADAMS et MERZ ⁽²⁷⁾, WHITTIER et GOULD ⁽²⁸⁾.

Critiques. — Sa critique essentielle semble concerner le liquide enfermé dans le tube en U : N ; EWING ⁽²⁶⁾ préconise l'emploi d'huile de graine de coton, car la vapeur d'eau bouillant à travers cette huile n'avait pas tendance à se condenser sur le verre dans le tube capillaire ; au contraire, avec une huile minérale, des gouttes d'eau se formaient fréquemment sur les parois du tube capillaire et l'obstruaient.

A toutes les observations exposées lors de la description de la méthode statique simple vient s'ajouter celle d'un appareillage plus compliqué, source de perte de temps et d'accidents matériels (robinets, etc...). Signalons néanmoins qu'une fois l'équilibre de tension atteint à la température considérée, toute la partie de l'appareil depuis le tube en U : N jusqu'au manomètre peut être soumise aux variations de la température ambiante, sans que les résultats en soient aucunement perturbés.

D. — METHODE STATIQUE DIFFERENTIELLE

Exposé. — En 1887, FROWEIN ⁽²⁹⁾ (Fig. 4) décrivit une méthode où la tension de vapeur d'une solution ou d'un sel hydraté était donnée, non pas directement, mais par différence avec une substance de tension de vapeur connue : deux petits ballons A et B sont reliés respectivement à chaque extrémité d'un tube en U contenant de l'huile d'olive. Dans le ballon A se trouve le sel en expérience, dans B un mélange sulfurique,

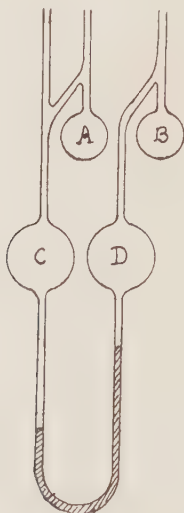


Fig. 4
Statique différentielle

de composition connue. Les ballons étant refroidis à 0° (pour que la tension de vapeur soit très faible), on fait le vide dans l'appareil ; à chaque température, l'équilibre une fois atteint, on lit la différence de niveau de l'huile dans les deux branches

du tube en U. La densité de cette huile et la tension de vapeur du mélange sulfurique pour chaque température étant connues, on en déduit la tension de vapeur du liquide ou du sel en expérience.

Cette méthode a été employée par de nombreux auteurs usant tantôt du Hg, tantôt de l' α bromonaphtalène comme liquide placé dans le tube en U; l'eau pure était fréquemment substituée au mélange sulfurique.

ROOZEBOOM ⁽³⁰⁾, ANDREAE ⁽³¹⁾, COHEN ⁽³²⁾, HUDSON ⁽³³⁾, SCHOTTKY ⁽³⁴⁾, SPERANSKI ⁽³⁵⁾, LOSANA ⁽³⁶⁾, CARPENTER et JETTE ⁽³⁷⁾, l'expérimentèrent successivement.

DIETERICI ⁽³⁸⁾ modifia ingénieusement le dispositif expérimental que nous venons de décrire sans pour cela en augmenter la précision : un entonnoir dont la douille est mastiquée dans la tubulure d'une cloche à vide partage par une membrane élastique l'intérieur de cette cloche en deux compartiments à peu près égaux; sur les bords de l'entonnoir s'applique une triple boîte de baromètre anéroïde; chacun des compartiments pouvait, à volonté, être mis en communication avec 3 petits flacons contenant : l'un (1) de l'eau pure, l'autre (2) une dissolution dont on connaissait la tension de vapeur, le troisième (3) la dissolution dont on voulait mesurer la tension de vapeur.

L'appareil vide d'air, (1) et (2) pressaient sur la membrane de caoutchouc et la déformaient en provoquant le déplacement d'un petit miroir. Ce déplacement était proportionnel à la différence des tensions et la mesurait; en établissant alors la communication avec (3), et en faisant une deuxième mesure du déplacement angulaire du miroir, il était facile d'en déduire la différence entre la tension de l'eau pure et celle de la dissolution aqueuse étudiée à la température considérée. (L'appareil de Dieterici plongeait dans la glace fondante).

La présence d'air dissous étant encore ici le principal obstacle à surmonter, FRAZER, LOVELACE et ROGERS ⁽³⁹⁾, LOVELACE, FRAZER et SEASE ⁽⁴⁰⁾, FRAZER, BÄHLKE et LOVELACE ⁽⁴¹⁾, CARPENTER et JETTE ⁽³⁷⁾, SMITS et SWART ⁽⁴²⁾ se sont efforcés, au moyen d'artifices variés, d'éliminer cette cause d'erreur.

Citons encore, en application de la méthode différentielle, les travaux de GILLIS ⁽⁴³⁾, SCARPA ⁽⁴⁴⁾, JOLLY et BRISCOE ⁽⁴⁵⁾.

Ont également employé la méthode statique : LOWRY et MORGAN ⁽⁴⁶⁾ sans que ces auteurs spécifient leur mode exact d'expérimentation, et VON MEYEREN ⁽⁴⁷⁾ usant d'un petit appareil spécial appelé par lui « vacuscope ».

II. METHODE DES DESSICCATEURS

Exposé. — La méthode des dessiccateurs consiste à exposer les sels présentés sous un même état physique à l'action des mélanges acide sulfurique et eau, de composition connue, et de tension de vapeur connue; les sels, placés dans des récipients convenables, sont donc soumis à une tension de vapeur d'eau plus ou moins élevée, ce qui permet pour chacun d'eux de préciser le mélange sulfurique provoquant la formation de la solution saturée du sel et par là sa tension de vapeur.

La méthode a été appliquée dans de bonnes conditions par KORTRIGHT ⁽⁴⁸⁾ à l'étude de la déliquescence du nitrate de potassium, du nitrate de sodium, du nitrate d'ammonium.

Elle a été modifiée et perfectionnée par PEDDLE ⁽⁴⁹⁾ qui faisait reposer les récipients contenant les sels sur un triangle de verre permettant une circulation facile de l'air; il brassait l'atmosphère du dessiccateur qui plongeait tout entier dans l'eau d'un thermostat maintenu à température constante.

WILSON ⁽⁵⁰⁾ agitait le mélange sulfurique et l'atmosphère

du dessiccateur, il posait les sels sur les plateaux d'une petite balance placée dans le dessiccateur, les gains ou les pertes de poids pouvaient ainsi être enregistrés.

Marcel SAVÉ ⁽¹³⁾ employait également la méthode des mélanges sulfuriques à l'étude des « Hydrates de chlorure et bromure d'uranyle ».

Critiques. — Cette méthode, pratique en raison de la simplicité de l'appareillage, nécessite de nombreuses précautions : préparation des mélanges sulfuriques, constance de la température, brassage de l'air humide, etc.,; il faudrait disposer d'une gamme considérable de dessiccateurs très difficiles à maintenir à température constante; de toutes façons, elle ne donne que des résultats très approximatifs, servant à dégrossir un travail en opérant un premier classement parmi les sels envisagés; c'est ce que nous avons fait pour les sels d'ammonium, de magnésium, de potassium, de cuivre et de fer.

III. METHODE DU POINT DE ROSEE

Exposé. — Un sel ou une solution saline sont enfermés dans une bouteille B (Fig. 5), fermée par un bouchon de liège; un cylindre d'argent soigneusement poli traverse ce bouchon ainsi qu'un tube muni d'un robinet et branché sur une trompe à vide; le cylindre d'argent porte lui-même un bouchon percé de trois trous par où passent deux tubes et un thermomètre. Le tout est plongé dans un thermostat. On fait le vide dans l'appareil par C (à la trompe à eau ou à la trompe à mercure), on remplit aux deux tiers d'éther le cylindre A et on injecte doucement de l'air jusqu'à apparition d'une rosée sur la surface

polie de l'argent; à ce moment, on note la température. Les tables donnant la tension maximum de la vapeur d'eau correspondant à cette température, le chiffre trouvé exprime la tension de vapeur du sel ou de la solution saturée à la température considérée.

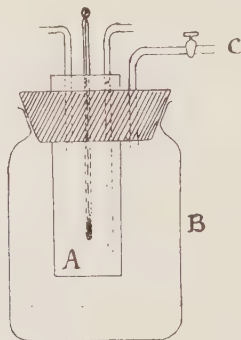


Fig. 5
Méthode du point de rosée

L'appareil décrit a été employé par CUMMING ⁽⁵¹⁾.

LESCOEUR ⁽²⁾ avait longuement exposé cette méthode, l'appliquant à toutes ses mesures de 0° à 45°.

EWAN et ORMONDY ⁽⁵²⁾, BAIN et SALMON ⁽⁵³⁾, HEPBURN ⁽⁵⁴⁾ l'ont également essayée.

Critiques. — Si cette méthode présente l'avantage d'être indépendante du vide fait dans l'appareil qui, sans inconvénient, peut être plus ou moins poussé (quoiqu'une certaine quantité d'air rende l'atmosphère conductrice de la chaleur et nuise à la précision des résultats), elle nécessite des organes d'argent parfaitement polis et brillants et, d'après LESCOEUR ⁽²⁾, est sujette à caution quand l'écart entre la température ambiante et le point de rosée dépasse 20°.

L'humidité contenue dans le bouchon de liège serait très petite et négligeable; si, avec les solutions, l'équilibre est atteint assez rapidement, avec les sels hydratés, il faut un ou plusieurs jours.

IV. METHODE DYNAMIQUE OU METHODE DE SATURATION DE L'AIR

Principe. — Cette méthode est basée sur le principe de la saturation d'un courant d'air avec la vapeur du liquide dont la tension de vapeur est à mesurer; elle repose sur la loi de Dalton : « Dans un mélange gazeux, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles des composants ». Ainsi, dans un volume donné d'air saturé avec la vapeur d'eau, la pression totale est la somme des pressions de l'air et de la vapeur aqueuse. D'autre part, à une température déterminée, la tension de vapeur des dissolutions faites dans un même dissolvant est proportionnelle au poids de l'unité de volume de la vapeur produite. On peut donc, au lieu de mesurer les tensions de vapeur, déterminer le poids de vapeur développée dans un même espace soit vide, soit plein d'air.

Les nombreux expérimentateurs qui usèrent de cette méthode aboutirent tous à la construction d'appareils permettant :

- a.* — d'introduire un volume mesuré d'air;
- b.* — de sécher cet air et de le débarrasser d'anhydride carbonique (tubes à acide sulfurique, potasse, etc...);
- c.* — de faire passer cet air sur le solvant (l'eau par exemple), ce qui a lieu dans des « présaturateurs »;
- d.* — puis sur la solution en expérience, où l'hydrate s'il

s'agit d'un sel hydraté, ce qui s'effectue dans des « saturateurs » ;

e. — d'absorber la vapeur contenue à ce moment dans l'air au moyen d'absorbants à acide sulfurique, anhydride phosphorique, etc...

Un tel dispositif permettra trois déterminations nécessaires pour calculer la pression de vapeur de la substance envisagée ; ce sont :

le volume d'air sec envoyé,

le poids de vapeur d'eau saturant cet air sec,

la pression totale de l'air humide sortant des saturateurs.

Si nous désignons par m le nombre de grammes d'eau absorbées par l'air sec, $\frac{m}{18} = n_1$ représente le nombre de molécules-grammes d'eau absorbées ; soit V le volume d'air sec

envoyé : $\frac{V}{22,4} = n_2$ représente le nombre de molécules d'air.

Si P désigne la pression totale de l'air humide sortant des saturateurs et p la pression de vapeur cherchée, on peut écrire :

$$\frac{p}{P} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{d'où } p = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \times P$$

Expérimentation. — Afin d'illustrer par un exemple ces considérations théoriques, nous nous adresserons à PEARCE et SNOW ⁽⁵⁵⁾ qui, profitant du travail de leurs prédécesseurs, et apportant eux-mêmes d'heureuses modifications, sont arrivés à réaliser l'appareil décrit ci-dessous (Fig. 6).

Au lieu de faire passer un volume difficile à déterminer exactement, les auteurs produisent électrolytiquement un gaz

dont on peut calculer indirectement, d'après la masse d'argent déposée dans un coulomètre A, non seulement le volume actuel, mais aussi le nombre total de molécules d'hydrogène et d'oxygène.

Le gaz passe ensuite dans un premier « présaturateur » B, contenant de l'eau pure maintenue à une température supérieure de quelques degrés à celles des deux séries d'appareils contenant respectivement de l'eau pure et la solution en expérience. Les présaturateurs C contenant de l'eau pure sont

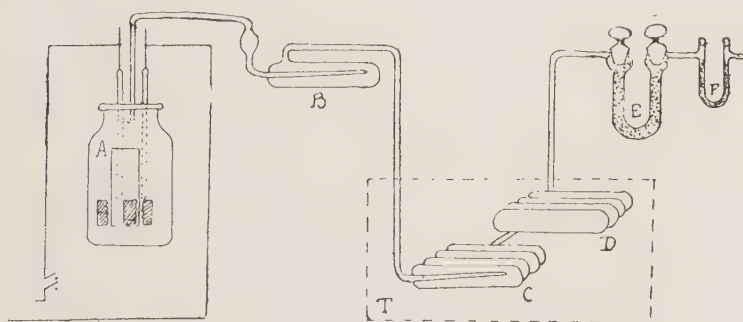


Fig. 6
Méthode dynamique

formés de quatre tubes en série, communiquant avec les quatre tubes en série D, contenant la solution examinée, le tout plongeant dans un thermostat T maintenu à température déterminée.

De cette façon, le mélange gazeux d'abord saturé de vapeur d'eau en B, s'équilibre dans les présaturateurs C, puis abandonne peu à peu dans les saturateurs D une partie de cette vapeur pour ne conserver à la sortie que celle correspondant à la tension de vapeur de la solution ou du sel hydraté à la température envisagée.

Après le thermostat, l'appareil se continue par un absorbeur E, retenant la vapeur d'eau chargeant l'air sortant de D, puis par un tube de protection F, en relation avec un système d'aspiration.

L'appareil ayant fonctionné, nous n'avons qu'à nous reporter à la formule ci-dessus pour voir que PEARCE et SNOW ⁽⁵⁵⁾ auront déterminé la tension de vapeur cherchée lorsque les trois déterminations suivantes seront faites :

n_1 , ou nombre de molécules de vapeur d'eau absorbée (donné par le poids de vapeur d'eau pesé dans l'absorbeur divisé par 18).

n_2 , ou nombre de molécules d'hydrogène et d'oxygène formées dans le coulomètre (calculé à partir du poids d'argent déposé).

P, ou pression de l'air humide sortant de D.

Critiques. — REGNAULT ⁽⁵⁶⁾, suivi par de très nombreux expérimentateurs ^(57 à 80) fut le premier en date à préconiser cette méthode qui n'échappe d'ailleurs pas à des erreurs de lectures de pression, et qui, par surcroît, est plus lente et plus complexe que la méthode statique. Les difficultés plus spécialement inhérentes à son emploi sont :

mesure exacte du volume d'air sec ;

détermination gravimétrique du poids de vapeur d'eau contenu dans le gaz sec après passage sur les saturateurs. Il faut d'autre part être sûr que l'eau absorbée par passage dans les présaturateurs et restituée en partie dans les saturateurs ne viendra pas changer la concentration des solutions en expérience (cas des solutions non saturées) ou perturber l'hydrate essayé (pour les sels hydratés, il sera nécessaire de mé-

langer à une partie de l'hydrate envisagé, une autre partie de l'hydrate inférieur ou du sel anhydre en équilibre avec lui; l'excès d'eau pourra ainsi être absorbé).

V. METHODE D'EBULLITION

Principe. — La méthode d'ébullition repose sur les lois bien connues de l'ébullition qui sont :

1° L'ébullition se produit à la température pour laquelle la tension de vapeur atteint la pression supportée. La température d'ébullition croît avec la pression.

2° La température d'ébullition d'un liquide est constante, sous pression constante.

3° La température reste la même pendant toute la durée de l'ébullition, si la composition du liquide est invariable.

4° La présence de substance dissoute élève la température d'ébullition, conformément aux lois données par Raoult.

Exposé. — Les différents expérimentateurs qui utilisèrent cette méthode pour la détermination des tensions de vapeur employèrent un appareillage pouvant se rapporter au type que nous allons décrire (Fig. 7). La solution en expérience est introduite dans une éprouvette bouchée C, portant un thermomètre T et un tube en relation avec un manomètre M et une trompe à vide. La trompe à mercure permet l'obtention d'une pression déterminée enregistrée au manomètre; on maintient constante cette pression, et on chauffe la solution jusqu'à l'ébullition. A ce moment, la détermination de la hauteur de la colonne manométrique et de la hauteur de la colonne barométrique (on corrige à 760 mm.) permet de calcu-

ler la tension de vapeur de la solution à sa température d'ébullition sous la pression dans l'appareil.

Cette méthode fut étudiée et appliquée par **RAOULT** ⁽¹¹⁾, **RAMSAY** et **SYDNEY YOUNG** ⁽⁸¹⁾, **WADE** ⁽⁸²⁾, **BILTZ** ⁽⁸³⁾, **HOLBORN** et **HENNING** ⁽⁸⁴⁾, **BERKELEY** et **APPLEBEY** ⁽⁸⁵⁾, **BRÖNSTED** ⁽⁸⁶⁾, **SPERANSKI** ⁽⁸⁷⁾, **PAWLOWITSCH** ⁽⁸⁸⁾, **WRIGHT** ⁽⁸⁹⁾, **BAKER** et **WAITE** ⁽⁹⁰⁾, **SMITS** et **MENZIES** ⁽⁹¹⁾, ces derniers ayant effectué

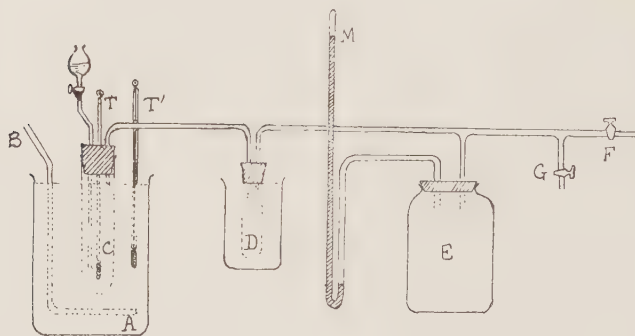


Fig. 7

Méthode d'ébullition

des modifications permettant d'opérer sur de petites quantités de liquide.

Critiques. — **RAOULT** ⁽¹¹⁾ a très bien vu les causes d'erreur qu'entraîne l'application d'une telle méthode ; elles sont dues :

a. — A la surchauffe : un liquide en ébullition est toujours surchauffé, c'est-à-dire porté à une température supérieure à celle qui correspond à la pression qu'il supporte. Pour remédier à cet inconvénient, il faut que l'ébullition soit régulière, qu'elle ait lieu exactement à la température à laquelle la

tension maxima de la vapeur est égale à la pression supportée par les bulles de vapeur. Divers remèdes : lamelles de zinc, lames de platine, spirale de palladium hydrogéné, chauffage à la vapeur au lieu de chauffe directe, immobilisation des couches profondes, couches de perles de verre.

b. — Aux variations de la pression : la pression supportée par les bulles de vapeur au sein du liquide se compose de celle de l'atmosphère. Celle du liquide est variable et difficile à éliminer ; dans un liquide en ébullition, les bulles de vapeur superposées ont des forces élastiques différentes qui décroissent depuis le fond jusqu'à la surface, les couches de liquide en contact avec ces bulles sont à des températures qui décroissent dans le même sens. S'il n'y a pas d'agitation, la température varie avec la profondeur du thermomètre ; si l'agitation est parfaite, même température partout ; généralement, l'agitation est moyenne ; le seul remède est donc d'opérer toujours dans les mêmes conditions expérimentales.

c. — Au thermomètre :

inertie : pratiquer quelques petits chocs de bas en haut ;

immersion complète de la tige ;

troncature de la tige, erreurs provenant du déplacement du 0 ;

sensibilité ;

erreurs de lecture.

d. — A ce que la vaporisation du solvant change la concentration de la solution bouillante et par conséquent le point d'ébullition.

e. — Au fait que plusieurs corps dissous sont décomposés à l'ébullition.

VI. METHODES INDIRECTES

Principe. — Les méthodes indirectes consistent à amener l'hydrate en équilibre avec un liquide quelconque dont la tension de vapeur a été déterminée préalablement avec mention de son contenu d'eau ou de quelque autre caractéristique facilement mesurable, telle que le poids spécifique, le point d'ébullition, etc...

Expérimentations diverses. — Ainsi, LINEBARGER ⁽⁹²⁾ suggéra le premier l'obtention de l'équilibre en agitant l'hydrate avec un excès de liquide dans lequel il est insoluble, mais qui pourrait dissoudre de petites quantités d'eau jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Il employait l'éther comme liquide de comparaison, travaillait à son point d'ébullition et mesurait l'eau contenue par le changement dans le point d'ébullition.

VAN BEMMELEN ⁽⁹³⁾ essaya cette méthode; FOOTE et SCHOLES ⁽⁹⁴⁾ employaient l'alcool éthylique, l'eau contenue étant déterminée par des mesures de densité; d'autre part, le sel retiré de l'alcool, séché jusqu'à apparition d'odeur alcoolique et calciné, indique par la variation de son poids, avant et après le traitement à l'alcool, la quantité d'eau qu'il y a abandonnée.

WILSON ⁽⁵⁰⁾ employa l'alcool isoamylique, pas très soluble dans l'eau (il en dissout 9,8 % à 25°); cette eau, absorbée après agitation avec le sel hydraté jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, peut être dosée de nombreuses façons :

a. — Additionner de C^2Ca et absorber C^2H^2 par NO^3Ag ammoniacal, doser l'excès d'argent.

b. — Ajouter du chlorure de cobalt, bleu dans l'alcool amy-

lique absolu, rose dans l'alcool saturé d'eau; on fait une gamme et on compare. (Est peu précis).

c. — Se baser sur le fait que la conductivité des sels dissous dans l'alcool amylique varie considérablement avec l'eau contenue dans l'alcool. L'expérience montre que le chlorure de cobalt donne une échelle supérieure à n'importe lequel des autres sels communs; il faudra donc à une quantité mesurée de solution étalon chlorure de cobalt anhydre dans l'alcool isoamylique absolu, ajouter une portion déterminée d'alcool isoamylique contenant un volume d'eau inconnu et mesurer la conductivité du mélange résultant.

d. — Utiliser une méthode de conductivité avec le thiocyanate d'ammonium.

NOYES et WESTBROOK ⁽⁹⁵⁾ utilisèrent les données de WILSON ⁽⁵⁰⁾.

SIDGWICK ⁽⁹⁶⁾ puis SIDGWICK et EWBANK ⁽⁹⁷⁾ représentent la tension de vapeur des solutions aqueuses salines en fonction de l'abaissement du point de congélation du nitrobenzène.

CRITIQUE DES DIVERSES METHODES

Nous avons voulu choisir celle de ces nombreuses méthodes qui pourrait le mieux nous permettre de mener à bonne fin nos expériences. Si l'on excepte comme méthode peu sensible celle qui comporte l'emploi des mélanges sulfuriques dans les dessiccateurs, procédé qui, comme nous l'avons déjà vu, est d'une précision très relative, nous avons à choisir parmi des processus expérimentaux tous critiqués, mais dont les uns sont simples, d'autres complexes; nous avons préféré la simplicité qui, dans de tels cas, doit être d'une bonne tactique.

Nous allons reprendre les diverses méthodes que nous venons d'exposer, en insistant plus particulièrement sur leurs défauts respectifs; nous tâcherons en même temps de justifier notre choix pour la méthode statique.

Les *méthodes indirectes*, appliquées seulement par un petit nombre d'auteurs, voient leur emploi très restreint et leur précision souvent insuffisante; elles sont ingénieuses, mais demandent constamment des artifices nouveaux lorsque l'on passe d'un sel à un autre sel; leur emploi généralisé est donc très difficile.

La *méthode du point de rosée* n'offre pas non plus une précision bien rigoureuse; LESCOEUR ⁽²⁾, qui l'a employée sur une très grande échelle, en a reconnu lui-même très souvent l'insuffisance marquée; elle aurait pu nous tenter par son appareillage relativement simple, mais ayant déjà par la méthode des dessiccateurs un ordre de grandeur dans nos résultats, elle ne nous a pas semblé capable de nous donner les précisions que nous nous sommes efforcé d'atteindre.

Quant à la *méthode d'ébullition* dont RAOULT ⁽¹¹⁾ a montré toutes les faiblesses, elle est surtout applicable pour les solutions saturées à des températures supérieures à celles que nous nous sommes assignées dans ce travail; elle ne peut d'ailleurs pas nous servir à la détermination des tensions de vapeur de sels cristallisés hydratés.

Nous arrivons maintenant à la *méthode dynamique* qu'une étude bibliographique nous a montrée si en honneur durant ces dernières années; nous en avons déjà fait remarquer la lenteur et la complexité, tant au point de vue de l'appareillage qu'au point de vue des soins à apporter dans les diverses manipulations. Elle semble toutefois échapper à une des plus

graves objections de la méthode statique : à savoir la présence de traces d'air pouvant rester dissoutes dans la solution saturée, ou occluses dans les cristaux hydratés; nous avons pensé que cet avantage était insuffisant pour nous faire abandonner la méthode statique simple, d'autant plus que nous nous sommes efforcé de remédier le plus possible à l'objection signalée ci-dessus, comme nous allons le voir tout à l'heure.

Parmi les *méthodes statiques*, nous n'avons pas retenu la *méthode différentielle*; mesurer la tension de vapeur d'un corps par comparaison avec celle d'un autre corps de tension de vapeur connue, semble en effet vouloir additionner les erreurs; il est parfaitement inutile d'ajouter aux fautes possibles d'une méthode, celles qui ont pu être commises, soit par d'autres expérimentateurs, soit par nous-même lors de la détermination de ces chiffres témoins.

Nous avons également laissé de côté le *tensimètre* préconisé par *Johnston* et l'*isoténiscope*; ces deux méthodes offrent en effet tous les inconvénients de la méthode statique, telle que nous allons la décrire; de plus, elles nécessitent la présence d'un appareillage plus complexe, ne permettant à la fois que l'examen d'un seul sel; lorsque l'on s'aperçoit expérimentalement qu'il est souvent nécessaire de maintenir plusieurs jours, à une température donnée, un hydrate pour avoir un résultat constant, l'on se rend compte de la lenteur forcée du travail entrepris. D'autre part, le tensimètre de *Johnston* et l'*isoténiscope* nécessitent non seulement des mesures manométriques précises, mais encore demandent au préalable la mise à niveau rigoureusement identique de deux ménisques (en N voir figure 3), opération toujours assez délicate. Les erreurs optiques ne font dès lors que s'ajouter.

Décrivons maintenant le processus expérimental que nous avons employé; son développement sera le plus possible accompagné des critiques qu'il peut soulever, critiques que nous allons nous attacher à réfuter.

Méthode suivie

Nous avons appliqué la *méthode statique simple* et opéré comme suit :

I. — Pour les solutions saturées

Le sel soigneusement purifié par recristallisations est introduit pulvérisé dans le petit ballon aplati A (Fig. 8), en quantité telle que de l'eau distillée longuement bouillie, versée goutte à goutte au-dessus, forme avec lui une solution saturée, contenant un excès de sel au moins égal à la moitié de son volume. Le petit ballon A est soudé en B à un tube en T relié à un manomètre à mercure. Enfin C est soudé à une trompe à mercure.

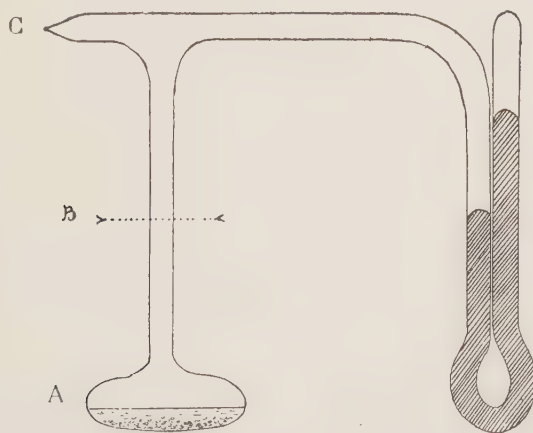


Fig. 8
Solutions saturées

On fait le vide dans l'appareil, et à plusieurs reprises, en chauffant très légèrement, on provoque l'ébullition de la solution saturée de façon à la débarrasser des moindres traces d'air; pour être plus sûr encore d'évacuer cet air, on soumet le petit ballon A dans une bouteille isolante à double paroi à l'action d'air liquide se vaporisant; la solution saturée se congèle lentement et complètement et, la trompe à mercure continuant toujours à tirer, les deux ménisques du mercure dans le manomètre arrivent à être très sensiblement sur le même plan horizontal. Après avoir laissé cet état de choses une demi-heure environ, on retire l'air liquide; A se réchauffe, puis la trompe n'ayant pas cessé de fonctionner, on ferme au chalumeau en C. On peut répéter plusieurs fois l'ébullition et la congélation.

L'air dissous dans la solution a donc toute chance d'être éliminé, soit par ébullition préalable de l'eau distillée, soit par ébullition sous vide; la congélation venant par la suite purger complètement l'appareil, nous pouvons reprendre ce que nous disions plus haut à propos de la méthode dynamique : à savoir que le gros désavantage d'avoir à s'occuper de la présence de traces d'air ne semble pas insurmontable, et qu'il n'est pas nécessaire pour l'éviter de s'encombrer d'un appareillage compliqué.

L'humidité absorbée par les parois et les gouttelettes de solution adhérant à la face interne des tubes sont encore des causes d'erreur largement éliminées par cette alternative de chauffage et de refroidissement.

L'appareil porté dans le thermostat décrit plus loin est agité avant les lectures, de façon à éviter la formation d'une couche superficielle n'ayant pas la même concentration que la solution étudiée.

II. — Pour les sels hydratés

On utilise un dispositif comparable (Fig. 9), mais différent cependant par l'adjonction d'un tube latéral D. Le sel hydraté soigneusement purifié est soumis pendant un temps court à l'action d'une atmosphère déshydratante dans un dessiccateur

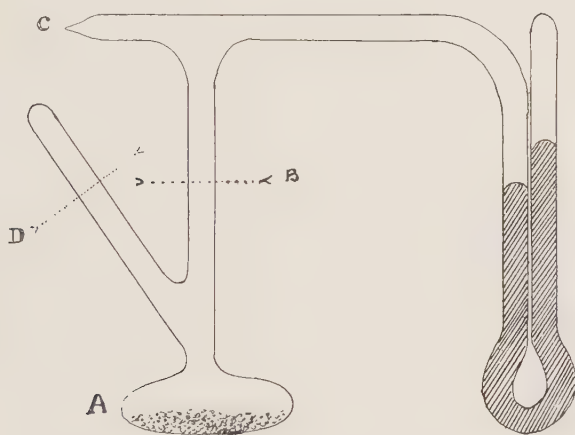


Fig. 9
Hydrates

contenant de l'acide sulfurique concentré; on l'obtient ainsi dans un état qui lui permettra d'absorber des traces d'eau au cours des manipulations à l'air, sans qu'il y ait formation d'un hydrate supérieur ou d'une solution saturée.

D'ailleurs, afin de réduire autant que possible cette absorption d'humidité atmosphérique, nous maintenons d'abord un vide complet dans tout l'appareil sans y mettre le sel, puis, dans cet appareil bien sec nous laissons entrer de l'air, et

nous sectionnons en D le tube latéral; le sel est rapidement introduit par cette ouverture, et toute communication avec l'extérieur est immédiatement rendue impossible en fermant au chalumeau ce tube latéral.

Le vide est fait à la trompe à mercure, A refroidi, puis réchauffé, et l'on sectionne en C comme pour les solutions saturées. Dans ces conditions, les traces d'air sont éliminées.

※※

LE THERMOSTAT

Les deux types d'appareils sont ensuite portés au sein d'un thermostat constitué par un grand récipient parallélépipédique (Fig. 10), entièrement en tôle galvanisée, d'une contenance de 84 litres. Cette cuve est peinte et très soigneusement calorifugée sur toutes ses faces. Deux fenêtres rectangulaires : *g*, de 20 cm. sur 10 cm., sont ménagées face à face sur les deux grands côtés opposés et permettent les lectures.

Chauffage. — Pour élever la température de cette grande masse d'eau, nous avons appliqué un principe déjà préconisé par J. H. DERBY et J. W. MARDEN ⁽⁹⁸⁾ et basé sur l'échauffement du liquide par passage d'un courant électrique entre électrodes de grande surface. Ces auteurs ont essayé d'abord comme électrodes des plaques de cuivre qui, dans leurs expériences, se corrodent assez facilement; ils ont employé ensuite du graphite, probablement susceptible, en se délitant, de troubler la visibilité nécessaire aux lectures.

Nous avons utilisé deux grandes plaques de nickel de 1 mm. d'épaisseur et de 50 cm. de long sur 30 de large; elles sont disposées en face l'une de l'autre parallèlement aux deux grands

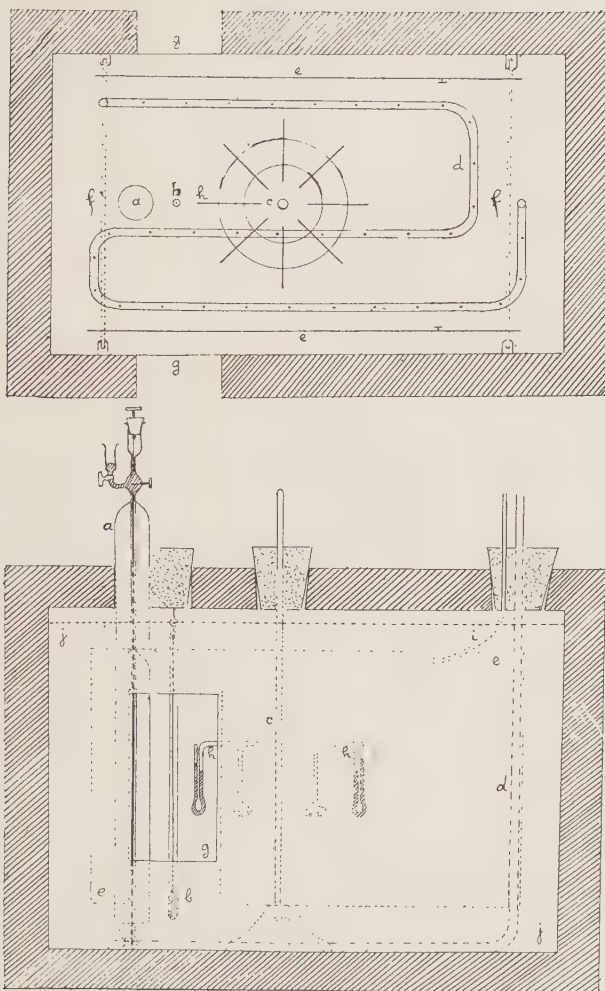


Fig. 10
Thermostat

Légende: a, Thermorégulateur; b, Thermomètre au $\frac{1}{20}^{\circ}$ de degré; c, Support; d, Tube de plomb percé de trous par lequel arrive l'air comprimé; e, Plaques de nickel; f, Tiges de verre supportant les plaques de nickel; g, Fenêtres; h, Appareils en expérience; i, Fil électrique; j, Bain.

côtés opposés du thermostat. Chacune des plaques porte une échancrure ménagée devant chaque fenêtre. Les avantages de l'emploi du nickel et de la disposition choisie nous ont paru être liés à la bonne conductibilité du métal, à sa résistance à la corrosion et à ce qu'il ne se produisait aucune perturbation dans la visibilité. Chacune des électrodes : *e* est suspendue dans le bain par deux fils métalliques s'accrochant à deux tiges de verre *f*, supportées par de petites fiches vissées dans la caisse; ces plaques sont donc ainsi complètement isolées.

L'eau contenue dans le thermostat est l'eau de source distribuée à Paris, sans addition d'aucun électrolyte; seul au rhéostat à liquide (Fig 11) est ajoutée une plus ou moins grande quantité d'un sel quelconque, selon le régime de chauffage que l'on désire atteindre; nous avons pratiquement et

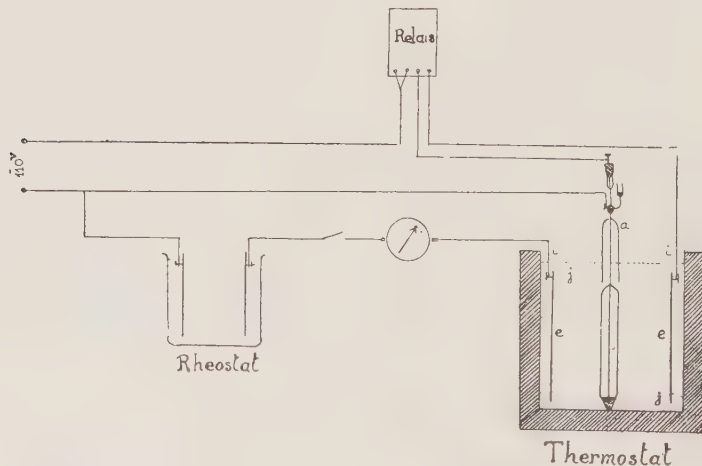


Fig. 11
Montage électrique

généralement opéré le chauffage avec 3 amp. sous 110 volts, ce qui permet d'élever la température de l'eau de 1° dans un laps de temps voisin d'une demi-heure.

Agitation. — En raison de la grande surface des plaques de nickel, le bain est chauffé dans toute sa masse et la répartition de la chaleur est excellente ; afin de la rendre encore meilleure, entre deux lectures il est procédé à une agitation par air comprimé arrivant au fond de la caisse où un tuyau de plomb percé de trous d (Fig. 10) guide cet air et lui donne issue ; un brassage énergique d'environ une heure est ainsi provoqué.

Régulation. — Pour réaliser une bonne régulation de température, nous avons fait construire un thermorégulateur à mercure-toluène a , d'une capacité de 400 cm^3 environ ; la partie contenant le mercure-toluène plonge entièrement au milieu du bain et règle avec la plus grande facilité la température à $0^{\circ},05$ près. Ce régulateur au moyen d'un relais, disposé comme l'indique le schéma (Fig. 11), coupe le chauffage si la température fixée est dépassée, et le rétablit si, par refroidissement, elle n'est plus atteinte.

Lectures. — Huit appareils h (Fig 10) contenant, soit une solution saturée, soit un sel hydraté, sont placés sur un support commun c , dont la tige dépasse le couvercle du thermostat, ce qui permet, à une même température et sans ouvrir l'appareil, d'effectuer toute une série de lectures en faisant passer un à un les manomètres en face des petites fenêtres g garnies de glaces de Saint-Gobain bien parallèles.

La température est donnée par un thermomètre b , au vingtième de degré.

Les lectures sont faites au moyen d'un cathétomètre donnant le $1/50^{\text{e}}$ de millimètre .

Envisageons l'exemple de l'alun de potassium. En élevant la température de sa solution saturée de $31^{\circ}2$ à $34^{\circ}2$, la tension de vapeur passe de 33 mm. 58 à 39 mm. 69, soit une différence de température de 3° pour une différence de tension de 6 mm. 11, ce qui représente pour $1/20^{\circ}$ de degré un écart de 0 mm. 1.

L'emploi d'un thermomètre au vingtième de degré et d'un cathétomètre au cinquantième de millimètre ne correspond donc pas à un luxe d'appareillage. La sensibilité réalisée est nécessaire, et les deux instruments offrent des causes d'erreur d'un ordre de grandeur comparable.

Chaque température est maintenue au moins 24 heures, laps de temps généralement indispensable au bon équilibre des tensions de vapeur. Deux séries de déterminations sont toujours faites, une le matin, une autre dans la soirée; si les deux séries ne sont pas concordantes, on attend encore douze heures pour adopter un chiffre. C'est ainsi, qu'à la température de $21^{\circ}25$, la solution saturée de chlorure de manganèse à quatre molécules d'eau donne à 10 heures du matin une tension de vapeur de mercure de 10 mm. 72. Huit heures plus tard, la moyenne de plusieurs lectures donne 10 mm 86 (1). Le lendemain matin à 10 heures, nous retrouvons ce dernier résultat.

Après une série de lectures, nous chauffons le bain de façon à élever sa température de quelques degrés, nous brassons par insufflance d'air le liquide et, après plusieurs heures, à la nouvelle température ainsi atteinte et équilibrée, nous faisons d'autres déterminations. Pour la sûreté de la méthode

(1) Les chiffres donnés ici pour le chlorure de manganèse et pour l'acétate d'ammonium n'ont pas été corrigés en tenant compte du coefficient de dilatation du mercure dans le verre; ils le seront dans les tableaux qui vont suivre.

et la valeur de nos chiffres, il est intéressant de voir si aux températures descendantes nous trouvons les mêmes valeurs qu'aux températures ascendantes. C'est ce que nous avons voulu vérifier dans plusieurs cas. Prenons au hasard celui où, ayant en expérience la solution saturée d'acétate d'ammonium, nous avons chauffé le bain de 16°3 à 23°, ce qui nous a permis de tracer une courbe de tension de vapeur dont tous les points se sont trouvés en accord avec les valeurs trouvées aux températures descendantes ⁽¹⁾ :

Températures ascendantes	p ^{mm}	Températures descendantes	p ^{mm}
16°,3	7,64	16°,3	7,64
18°,7	8,80	18°,7	8,78
20°.	9,32	20°.	9,36
21°,8	10,18	21°,8	10,16
23°.	10,76	23°.	10,76

*
**

Retournons un peu en arrière et considérons les critiques énoncées lors de l'exposé de la méthode statique simple. Nous voyons que les difficultés soulevées semblent être une à une résolues dans ce chapitre. Il faut en effet :

1° Se débarrasser des moindres traces d'air contenues dans la solution saturée ou le sel et l'espace situé au-dessus ; les alternatives d'ébullition et de congélation satisfont à cette condition.

2° Eviter la formation d'une couche superficielle n'ayant pas la même concentration que la solution étudiée. Le gros excès de sel dans la solution saturée et l'agitation fréquente nous permettent d'éluder cette question.

3° Eliminer l'humidité absorbée par les parois et les gout-

(1) Voir (1) page 48.

telettes de solution adhérant à la face interne des tubes; le processus expérimental élimine ces erreurs.

4° Obtenir un bon équilibre de tension; nous avons attendu tout le temps nécessaire, la sensibilité de notre thermorégulateur nous assurant aussi longtemps que nous voulions une stabilité parfaite.

5° Ne pas faire d'erreurs dans les lectures, ce qui est pratiquement impossible à éviter; néanmoins, disposant d'un instrument d'optique juste et sensible, faisant pour chaque sel, à chaque température et au même moment, plusieurs déterminations, nous pouvons de ce côté prétendre à une bonne exactitude.

Chiffres fournis par la bibliographie et résultats obtenus

En possession de l'appareillage décrit, notre premier travail a consisté à vérifier notre méthode ; nous avons, pour cela, été amené à mettre en expérience certains sels déjà étudiés par d'autres auteurs et dont les tensions de vapeur pouvaient nous offrir un moyen de contrôle ; par la suite, nous nous sommes au contraire efforcé de combler de nombreuses lacunes laissées par nos devanciers, mais en nous intéressant plus spécialement aux produits que le Codex signale comme devant réclamer du Drogiste ou du Pharmacien les soins les plus attentifs pour leur bonne conservation.

La tâche entreprise, tant au point de vue du nombre relativement restreint des résultats numériques antérieurs, qu'à celui du soin à apporter à l'expérimentation, s'avérait extrêmement longue ; nous n'avons pas la prétention de l'avoir menée jusqu'au bout ; l'œuvre nécessitera encore bien du travail ; mais nous pensons avoir suffisamment éclairci la question pour en montrer tout l'intérêt, et même rendre dès maintenant quelques services.

Nous avons classé les corps par ordre alphabétique, suivant en cela la présentation du Codex ; nos résultats, consignés en caractères gras et avec la lettre D comme numéro de référence, sont mis en face de ceux obtenus par les différents auteurs, mais, de toute façon, les chiffres qui vont suivre sont fournis par l'expérience, et jamais par le calcul. Les substances figurant dans la Pharmacopée française sont accompagnées du mot : Codex.

Notre travail, n'ayant pas seulement un champ proprement pharmaceutique, mais traitant d'un sujet de chimie

générale, et pouvant présenter un intérêt théorique et pratique, nous n'avons pas cru devoir laisser de côté les tensions de vapeur des sels non Codex trouvés dans la littérature; nous en avons d'ailleurs nous-même étudié quelques uns. Mais si, pour un sel hydraté Codex, nous avons trouvé des chiffres s'appliquant, non pas à l'hydrate envisagé, mais à un autre, nous n'avons noté que les mesures concernant l'hydrate officinal, ceux dotés d'un nombre de molécules d'eau différent faisant seulement l'objet d'une référence bibliographique.

Pour certains sels (comme les iodures), altérables à la fois par l'humidité et par la lumière, nous avons pris la précaution d'enduire le petit ballon qui les contenait d'un vernis noir qui les a protégés pendant tout le temps de leur manipulation.

*
**

Nous devons tenir compte du coefficient de dilatation du mercure dans le verre donné comme étant de 0,00001544 de 0° à 50°; c'est ce que nous avons fait pour toutes les substances étudiées et toutes les valeurs expérimentales obtenues :

$$h_o = h_t (1 + 0,00001544 t);$$

$$h_o = \text{hauteur manométrique corrigée};$$

$$h_t = \text{hauteur manométrique lue directement.}$$

Considérons par exemple la solution saturée de sulfate de magnésium à sept molécules d'eau, et voyons quelles sont les modifications apportées par cette correction :

t°	p ^{mm} lu directement	p ^{mm} corrigé
17,5	13,44	13,40
19,7	15,42	15,37
21,25	16,9	16,84
23,7	19,44	19,37
26,4	22,94	22,85
28,85	26,4	26,29
31,2	30,22	30,08
34,2	35,5	35,32

Ainsi, à $34^{\circ}2$, l'écart atteint 0 mm. 18; or, nous avons dit nous servir d'un cathétomètre donnant le $1/50^{\circ}$ de millimètre; admettons que nos erreurs de lectures atteignent le $1/25^{\circ}$ de millimètre, ou plus largement le $1/20^{\circ}$ (en effet, une erreur de 0 mm.02 peut être faite pour chacun des deux ménisques et s'additionner), la correction effectuée dépasse encore largement notre limite de précision, puisqu'elle atteint $1/5^{\circ}$ de millimètre; elle est donc entièrement justifiée. Il n'en est pas de même de celle qui tiendrait compte de la tension de vapeur du mercure qui est en effet de 0 mm. 00133 à 20° .

Nous sommes amené à présenter des chiffres au $1/100^{\circ}$ de millimètre; il est bien évident que leur valeur est sous la dépendance de ce que nous venons de faire remarquer; nous n'avons pas voulu supprimer la deuxième décimale, mais sa valeur est très relative.

*
**

Avant de considérer les nombreux résultats expérimentaux qui doivent illustrer notre travail, il ne sera pas inutile de regarder d'un peu près les divergences que peut entraîner l'emploi de méthodes différentes.

C'est ainsi que pour la solution saturée de nitrate de sodium à 20° , les tensions sont les suivantes :

	mm
ADAMS et MERZ (Isoténiscope) ⁽²⁷⁾	13,53
KORTRIGHT (Dessiccateurs) ⁽⁴⁸⁾	13,5
LESCOEUR (Point de rosée) ⁽²⁾	11,15
EDGER et SWAN (Isoténiscope) ⁽²⁵⁾	13,06
Dans ce travail (Statique simple)	13,12

Soit, par rapport à notre résultat, des écarts de ; + 3,1 %

avec Adams et Merz; + 3,1 % avec Kortright; — 15 % avec Lescoeur; — 0,5 % avec Edger et Swan.

Remarquons d'autre part, que les deux auteurs ayant employé l'isoténiscope, c'est-à-dire une méthode statique perfectionnée, ont une différence dans leurs résultats, qui atteint 3,6 %. L'allure des courbes exprimant la tension de vapeur en fonction de la température peut seule renseigner l'expérimentateur sur la qualité de ses mesures; aussi, puisque nul ne peut prétendre donner des chiffres rigoureux ayant une valeur absolue, pourquoi ne pas aller chercher la simplicité théorique et pratique ? Simplicité ne veut d'ailleurs pas dire absence de difficultés, mais signifie plutôt leur réduction en nombre et en importance, ce qui doit être le but de tout expérimentateur.

*
**

Aluminium (Nitrate d')



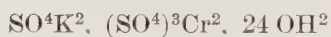
Solution saturée	
N ^{os} des références	D
t°	D ^{mm}
17,5	8,44
19,7	9,53
21,25	10,59
23,7	12,26
26,4	14,48
28,85	16,71
31,2	19,13
34,2	23,04

Alun d'Ammonium



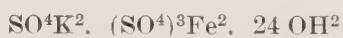
Nos des références	Solution saturée		Sel
	(2)	(99)	(2)
t°	p ^{mm}		p ^{mm}
20	15,7	—	6,7
30	—	—	8
61,64	—	152,67	—
63,81	—	168,11	—
66,9	—	191,97	—
69,58	—	215,54	—
70,92	—	226,37	—
73,97	—	256,1	—
76,04	—	276,67	—
78,48	—	302,77	—
83,03	—	354,87	—
85,58	—	360,65	—
86,15	—	386,65	—
87,05	—	397,56	—
88,61	—	415,29	—
91,7	—	452,35	—

Alun de Chrome



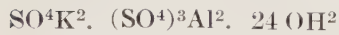
	Solution saturée	Sel
N ^{os} des références	(62)	(2)
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
10	—	3,7
15	—	6
20	13,2	9,1
25	—	12,3
30	—	16,7
35	—	23,8

Alun de Fer



	Solution saturée
N ^{os} des références	(62)
t°	p ^{mm}
20	10,9

Alun de Potassium



Codex

N ^{os} des références	Solution saturée				Sel	
	(99)	(62)	(2)	D	(2)	D
t°	p ^{mm}				p ^{mm}	
17,5	—	—	—	14,56	—	—
18,9	—	—	—	—	—	3,21
19,7	—	—	—	16,71	—	—
20	—	2 (1)	15,4	—	4,6	—
20,1	—	—	—	—	—	3,49
21,25	—	—	—	18,44	—	—
22	—	—	—	—	—	3,98
23,7	—	—	—	21,36	—	—
24,1	—	—	—	—	—	4,72
25,9	—	—	—	—	—	5,5
26,4	—	—	—	25,2	—	—
28,4	—	—	—	—	—	6,68
28,85	—	—	—	29,13	—	—
30	—	—	—	—	6,45	—
31,1	—	—	—	—	—	8,04
31,2	—	—	—	33,58	—	—
34,2	—	—	—	39,69	—	—
61,33	153,04	—	—	—	—	—
63,11	163,84	—	—	—	—	—
65,38	182,45	—	—	—	—	—
67,97	202,9	—	—	—	—	—
69,7	219,7	—	—	—	—	—
71,77	238,08	—	—	—	—	—
75,89	278,77	—	—	—	—	—
82,88	347,43	—	—	—	—	—
83,87	357,38	—	—	—	—	—
85,6	371,76	—	—	—	—	—
85,73	372,61	—	—	—	—	—
87,45	391,35	—	—	—	—	—
87,9	396,2	—	—	—	—	—
89,38	411,21	—	—	—	—	—

Ammonium (Acétate d')

(Est au Codex à l'état dissous)



Codex

Solution saturée	
N ^{os} des références	D
t°	p ^{mm}
16,3	7,62
18,7	8,76
20	9,33
21,8	10,13
23	10,72
25,5	12,23
27,7	13,78
30,3	15,85
33,45	18,88

Ammonium (Bromure d')



Codex

Solution saturée	
N ^{os} des références	D
t°	p ^{mm}
14,8	9,48
15,4	9,84
17,3	10,99
19,2	12,32
21,9	14,45
24,7	16,94
26,3	18,55
29,7	22,50
33,1	27,05

Ammonium (Chlorure d')



Codex

Nos des références	Solution saturée			
	(27)	(25)	(2)	D
t°	p ^{mm}			
10	7,27	—	—	—
14,8	—	—	—	9,58
15	10,15	—	—	—
17,3	—	—	—	11,31
19	—	12,95	—	—
19,2	—	—	—	12,66
20	13,92	13,9	13,4	—
21	—	14,33	—	—
21,9	—	—	—	14,93
22	—	15,78	—	—
23	—	16,79	—	—
24	—	17,8	—	—
24,7	—	—	—	17,47
25	18,12	18,84	—	—
26	—	19,91	—	—
26,3	—	—	—	19,22
27	—	21,03	—	—
28	—	22,2	—	—
29	—	23,42	—	—
29,7	—	—	—	23,31
30	24,61	24,66	—	—
33,1	—	—	—	28,08
40	40,81	—	—	—
50	65,92	—	—	—

Ammonium (Iodure d')



Codex

Nos des références	Solution saturée	
	D	
t°	p ^{mm}	
18,9	11,41	
20,1	12,16	
22	13,52	
25,9	16,69	
28,4	19,16	
31,1	22,19	
34,6	26,64	

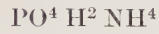
Ammonium (Nitrate d')



Nos des références	Solution saturée				
	(27)	(25)	(2)	(48)	D
t°	p ^{mm}				
10	6,88	—	—	—	—
12,7	—	—	—	—	7,79
14	—	—	—	—	8,28
14,9	—	—	—	—	8,60
15	8,95	—	—	—	—
15,05	—	—	—	—	8,72
16,2	—	—	—	—	9,24
17,2	—	—	—	—	9,73
18,1	—	—	—	—	10,17
19	—	10,46	—	—	—
19,05	—	—	—	—	10,71
20	11,74	11,1	9,1	10,83	11,25
21	—	11,79	—	—	—
21,2	—	—	—	—	11,96
22	—	12,48	—	—	—
23	—	13,21	—	—	—
24	—	13,96	—	—	—
25	14,94	14,73	—	—	—
25,8	—	—	—	—	15,06
26	—	15,51	—	—	—
27	—	16,35	—	—	—
27,5	—	—	—	—	16,53
28	—	17,19	—	—	—
29	—	18,04	—	—	—
29,8	—	—	—	—	18,53
30	18,93	18,91	—	—	—
33,1	—	—	—	—	22,37
40	29,11	—	—	—	—
50	44,71	—	—	—	—

Note: *Pridcaux et Caven* (20) donnent de nombreux chiffres, mais les courbes ont une allure irrégulière, aussi ne jugeons-nous pas utile de les faire figurer ici.

Ammonium (Phosphate d')



N ^{os} des références	Solution saturée	
	(27)	(25)
t°	p ^{mm}	
10	8,94	—
15	12,44	—
19	—	15,31
20	16,10	16,33
21	—	17,41
22	—	18,51
23	—	19,60
24	—	20,82
25	21,91	22,09
26	—	23,47
27	—	24,88
28	—	26,31
29	—	27,83
30	29,18	29,67
40	50,65	—
50	81,56	—

Ammonium (Sulfate d')



Nos des références	Solution saturée		
	(27)	(25)	D
t°	p ^{mm}		
10	7,29	—	—
14,8	—	—	9,89
15	10,16	—	—
15,4	—	—	10,22
17,3	—	—	11,57
19	—	13,3	—
19,2	—	—	13,02
20	14,22	14,2	—
21	—	15,12	—
21,9	—	—	15,31
22	—	16,09	—
23	—	17,11	—
24	—	18,06	—
24,7	—	—	18,13
25	19,5	19,26	—
26	—	20,42	—
26,3	—	—	30,02
27	—	21,67	—
28	—	23,01	—
29	—	24,42	—
29,7	—	—	24,39
30	25,22	25,82	—
33,1	—	—	29,57
40	43,32	—	—
50	71,93	—	—

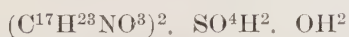
Antimonio-tartrate acide de Potassium

Emétique



Codex

	Solution saturée	Sel
N ^{os} des références	D	D
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
19,2	16,63	13,36
20,9	18,44	14,83
23,65	21,72	17,72
25,5	24,27	20,08
27,4	27,15	22,68
29,2	30,38	25,37
31,3	34,32	28,78
34	39,89	33,60

Atropine (Sulfate d')

Codex

	Solution saturée	Sel
N ^{os} des références	D	D
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
18,6	13,26	6,6
20,2	14,59	7,22
23,2	17,48	8,59
25	19,39	9,71
27,4	22,29	11,55
29,7	25,52	13,44
31,9	28,78	15,62

BARYUM (chlorure de) (suite)

[illegible]

Baryum (Hydroxyde de)
(OH)² Ba

Nos des références	(1S)				(2)		
	8,2 OH ²	8,1 OH ²	Sel à : p ^{mm}		2 OH ²	9 OH ²	Sel à : 9 OH ² (9+x) OH ²
t °							
10	—	—	—	—	—	—	8,3
11,8	9	—	—	—	—	2,3	—
11,9	—	—	—	—	—	—	—
13,7	—	10,4	—	1,7	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—
17,7	—	—	—	—	—	3	—
20	—	—	3,6	—	—	—	—
24,1	19	19,5	—	—	—	4,2	—
24,4	—	20,2	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	6,5	—
32,2	—	—	—	—	—	11,5	—
34	—	—	9,9	—	—	—	—
35	—	—	—	12 ou 12,7	—	14	—
36	39,3	—	—	—	—	—	—
39,1	—	—	16,9	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	17	—
40,8	—	—	17,7	—	—	—	—
41,4	54,3	—	—	—	—	—	—
45,6	67,1	—	—	—	—	—	—
48,6	—	78,9	—	—	—	—	—
49,2	—	79,7	—	—	—	—	—

N ^{os} des références	(18)				(2)		
	8,2 OH ²	8,1 OH ²	Sel à : p ^m m	7 OH ²	1,3 OH ²	2 OH ²	Sel à : 9 OH ² (9+x) OH ²
t°							
50,3	84,3	—	—	—	—	—	—
50,8	—	—	38,1	—	—	—	—
53,1	45,3	—	—	—	—	—	—
54,3	—	—	45,9	—	—	—	—
55,3	—	—	51,3	—	—	—	—
56,2	—	112,6	—	—	—	—	—
57,9	—	—	60,1	—	—	—	—
58	—	—	—	59	—	—	—
59,3	—	136	—	—	—	84	—
59,5	—	—	—	—	—	—	—
63,9	153,1	—	91,5	—	—	—	—
64,9	—	—	94,3	—	—	—	—
67	—	184,1	—	—	—	—	—
68,8	—	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—
74,5	—	—	—	—	—	—	—
75,9	—	—	—	—	—	—	—
77	—	—	—	—	—	—	—
83,8	—	—	—	—	—	—	—
87	—	—	—	—	—	—	—
106	—	—	—	—	—	—	—
						14	—
						45	—

Borique (Acide)

Codex

	Sel
N ^{os} des références	(2)
t°	p ^{mm}
20	2
43,5	5
66	16
79	30
100	60

Cadmium (Sulfate de)

	Sel
N ^{os} des références	(37)
t°	p ^{mm}
24,99	17,6
25	17,8
30,17	25,5
35,17	35
40,12	47,8
40,25	48,7
45,07	63,8
45,17	64,7
50,16	84,5
50,23	84
55,29	110,2
60,22	140
65,16	175,7
70,16	218,6
75,87	279,3
80,03	334,3
80,03	334,6
90,04	500,3

Calcium (Chlorure de)



Codex

N ^{os} des références	Solution saturée				Sel
	(2)	(54)	(100)	(30)	(2)
t°	p ^{mm}				p ^{mm}
0	—	—	—	1,944	—
10	3,1	—	—	3,456	—
15	4,3	—	—	—	—
20	5,4	7	—	5,616	2,3
25	6,75	—	7,04	6,696	4
28,5	—	—	—	7,02	—
29,2	—	—	—	5,67	—
29,5	—	—	—	6,91	—
29,6	—	—	—	5,83	—
30,2	—	—	—	6,696	—
36,5	8,5	—	—	—	—
65	32	—	—	—	—
78	57	—	—	—	—
100	132	—	—	—	—

Note: *Lescœur* (2)*Baxter et Starkweather* (73)*Baker et Waite* (90)

Roozeboom (30) donnent des chiffres pour les hydrates du chlorure de calcium autres que celui à 6 OH²,

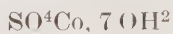
Calcium (Nitrate de)
 $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$

N ^{os} des références	Solution saturée du sel à				
	4 OH ²			3 OH ²	2 OH ²
	(2)	(27)	(26)	(26)	(26)
t°	p ^{mm}			p ^{mm}	p ^{mm}
0	—	—	2,7	—	—
5	—	—	3,9	—	—
10	4,8	—	5,2	—	—
15	6,5	7,16	6,9	—	—
20	8,7	9,73	9,4	—	4,25
25	10,5	12,04	12	—	—
30	13,1	14,88	14,9	—	7,1
35	—	—	17,7	13,3	—
36	—	—	18,2	—	—
37	—	—	18,9	—	—
38	—	—	19,3	—	—
39	—	—	19,5	—	—
40	22	19,68	19,7	16,2	11,1
41	—	—	19,7	—	—
42	—	—	19,3	17,8	—
42,5	—	—	19	—	—
42,7	—	—	P. F.	—	—
43	—	—	—	18,3	—
44	—	—	—	18,8	—
45	—	—	—	19,3	13,2
46	—	—	—	19,8	—
47	—	—	—	20,2	—
48	—	—	—	20,5	14,4
49	—	—	—	20,6	15
50	—	—	—	20,5	15,3
50,5	—	—	—	20,2	—
51	—	—	—	19,4	15,6
51,1	—	—	—	P. F.	—
51,5	—	—	—	—	15,8
52	—	—	—	—	—
53	—	—	—	—	16,1
54	—	—	—	—	17,2
55	—	—	—	—	18,1
56	—	—	—	—	19
57	—	—	—	—	21,2
60	—	—	—	—	24,9

Cobalt (chlorure de)
 $\text{Cl}^2\text{Co. } 6 \text{ OH}^2$

	Solution saturée	Sel
N ^{os} des références	(24)	(24)
t°	p ^{min}	p ^{min}
23,05	—	6,4
23,4	13,9	—
24,19	14,7	6,8
28	—	9
28,68	18,4	9,6
31,9	—	12,1
32,65	22,4	12,4
35,98	26,6	16,5
39,47	30,5	20,5
39,87	31,1	21
39,96	—	21,5
43,92	36,8	27,8
46,84	41,3	33,3
48,6	—	38,4
49,23	44,8	39,7
50,02	—	42
51,15	47,2	46
51,58	48	46,6
52,13	—	47,7
52,25	48,6	48,6

Cobalt (sulfate de)



	Solution saturée	Sel	
N ^{os} des références	(37)	(77)	(6)
t°	p ^{mm}	p ^{mm}	
13,6	—	—	9,8
20	—	—	13,4
22,1	—	—	15,9
25	17	16,58	—
25,1	—	—	17,3
26,2	—	—	19,2
30,2	—	—	24,7
32,5	28,7	—	—
35	—	—	34,6 ou 35,6
36,65	38	—	—
40	—	—	47,4
40,18	48,1	—	—
40,22	48,4	—	—
45	—	—	62,3 ou 65
45,07	66	—	—
45,17	66,5	—	—
50	—	—	78,5
50,16	84,9	—	—
55	—	—	106 ou 106,2
55,29	107,7	—	—
60	—	—	133,4
60,22	134,9	—	—
64,9	—	—	165,8
65	—	—	168,2
65,16	167,3	—	—
70	—	—	207,2
70,16	204,3	—	—
75	—	—	252,6 ou 254,7
80	—	—	306,4
83	—	—	347,3
85	—	—	377,4
90	—	—	447,9

Cuivre (chlorure de)



N ^{os} des références	Solution saturée			Sel
	(35)	(24)	(2)	(24)
	p ^{mm}			p ^{mm}
t°				
10	—	—	4,8	—
17,9	—	—	—	3,7
20	—	—	9,8	—
22,4	13,7	—	—	—
25	15,97	—	—	—
26,6	—	23,3	—	8,7
28,35	19,42	—	—	—
30,35	21,76	—	—	—
31,4	—	30,9	—	11,7
35,95	29,71	—	—	—
37,8	32,75	—	—	—
38,4	33,86	—	—	—
39,88	—	49,5	—	18,8
40	—	—	41,5	—
40,45	37,78	—	—	—
53,54	—	94,3	—	54,3
60	—	—	125	—
64,18	—	—	—	105,6
64,45	—	150,6	—	—

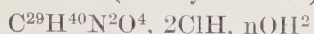
Nos des références	Solution saturée			Sel									
	(62)	(88)	D	(94)	(77)	(9)	(37)	(29)	(51)	(70)	(2)	(50)	(75)
t°	p ^{mm}			p ^{mm}									
76,14	—	279,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	263	—	—
80,13	—	—	—	—	—	—	260,1	—	—	—	—	—	—
81,12	—	347,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
85,15	—	392,43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90,04	—	—	—	—	—	—	132,7	—	—	—	—	—	—
90,72	—	480,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99,67	—	655,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	688	—	—

Note: Foote et Scholes (94)
Andrae (2)
Lescœur (31) donnent des chiffres pour les hydrates autres que celui à 5 OH2.

Note: Foote et Scholes (94)

Andrae (2)

Lescaur (31) donnent des chiffres pour les hydrates autres que celui à 5 OH₂.

Emétine (chlorydrate d')

Codex

		Solution saturée	
N ^{os} des références		D	
t°		p ^{mm}	
17,5		14,94	
19,7		16,99	
21,25		18,68	
23,7		21,72	
26,4		25,62	
28,85		29,51	
31,2		33,97	
34,2		40,41	

Fer (sulfate de)

Codex

		Solution saturée	Sel		
N ^{os} des références		D	(77)	(32)	D
t°		p ^{mm}	p ^{mm}		
18,6		15,52	—	—	—
18,8		—	—	—	9,64
20,2		17,07	—	—	—
20,9		—	—	—	11,05
23,2		20,35	—	—	—
23,3		—	—	—	13,05
25		22,65	14,56	—	—
25,8		—	—	—	15,52
27,4		26,03	—	—	—
28,85		—	—	—	19,41
29,7		29,72	—	—	—
30,67		—	—	21,76	22,97
31		—	—	—	—
31,9		33,73	—	—	—
39,96		—	—	39,94	—
40,2		—	—	46,3	—
44,45		—	—	52,86	—
46,43		—	—	59,63	—
50,4		—	—	77	—
60		—	—	122,5	—

Note : Les chiffres donnés par *Wiedemann* (6) sont bizarres et nous n'avons pas cru devoir les citer.

Galactose
 $C^6H^{12}O^6$

	Solution saturée
N ^{os} des références	(28)
t°	p ^{mm}
25	20,47

Glucose
 $C^6H^{12}O^6$ Codex

	Solution saturée
N ^{os} des références	(28)
t°	p ^{mm}
25	19,26

Lactose
 $C^{12}H^{22}O^{11}, OH^2$ Codex

	Solution saturée		Sel
N ^{os} des références	(33)	(28)	(33)
t°	p ^{mm}		p ^{mm}
25	—	22,11 (!)	—
50	8,98 (!)	—	—
60	14,38	—	7,3
70	22,25	—	12,4
80	33,21	—	24,6
90	47,73	—	43, 3
100	66,4	—	—

Magnésium (Chlorure de)



Nos des références	Solution saturée			Sel	
	(35)	(24)	(2)	(24)	D
t°	p ^{mm}			p ^{mm}	
0	1,34	—	—	—	—
5	1,96	—	—	—	—
10	2,82	—	—	—	—
10,14	—	3,4	—	—	—
15	4	—	—	—	—
18,05	—	5,2	—	—	—
18,8	—	—	—	—	0,28
20	5,6	—	5,75	—	—
20,9	—	—	—	—	0,4
23,3	—	—	—	—	0,52
25	7,76	—	—	—	—
25,53	—	7,7	—	—	—
25,8	—	—	—	—	0,68
28,85	—	—	—	—	0,86
31	—	—	—	—	4,1
31,6	—	—	—	1,6	—
31,65	—	11,2	—	—	—
41,92	—	18,5	—	—	—
42,1	—	—	—	2,7	—
44,46	—	21,4	—	—	—
50,96	—	29	—	—	—
55,19	—	35,4	—	—	—
58,31	—	—	—	7,8	—
64,1	—	—	—	11,3	—
64,99	—	54,1	—	—	—
68,27	—	—	—	13,2	—
69,38	—	—	—	14,6	—
74,27	—	—	—	21,3	—
76,53	—	—	—	21,9	—
88,85	—	124,2	—	41,5	—
96,96	—	154,1	—	63,1	—
99,23	—	162,7	—	—	—
99,43	—	163,6	—	—	—

Magnésium (sulfate de)
SO⁴Mg. 7 OH²

N ^{os} des références	Solution saturée				Sel				
	(62)	(2)	(6)	D	(15)	(77)	(51)	(29)	(37) (94) (62) (2) (32)
t°	p ^{mm}				p ^{mm}				
40	—	—	122,5	—	—	—	—	—	131,3
60,18	—	—	—	—	—	—	—	123,5	—
61,2	—	—	129,2	—	—	—	—	—	—
61,8	—	—	132,5	—	—	—	—	—	—
65,11	—	—	—	—	—	—	—	153,9	—
65,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65,15	—	—	—	—	—	—	—	153	—
69,74	—	—	—	—	—	—	—	185,7	—
70,2	—	—	188,9	—	—	—	—	—	—
70,4	—	—	190,3	—	—	—	—	—	—
80	—	—	276	—	—	—	—	—	—

Note 1. — Les chiffres de *Wiedemann* (6) sont donnés comme étant ceux de la tension de dissociation du sel.

Note 2. — *Carpenter et Jette* (37)

Botte (15)

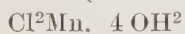
Footé et Scholes (94)

Lescœur (2) s'occupent d'autres hydrates du même sel et donnent des chiffres expérimentaux.

Maltose
 $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot OH^2$

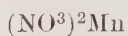
	Solution saturée
N ^{os} des références	(43)
t°	p ^{mm}
17,5	0,5
50	2
60	4,5
70	15
73	26
75	30,5
82	56
85	81
90	117
94	157

Manganèse (chlorure de)

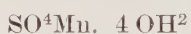


Codex

	Solution saturée	Sel
N ^{os} des références	D	D
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
17,5	8,68	—
18,9	—	3,79
19,7	9,87	—
20,1	—	4,23
21,25	10,83	—
22	—	4,94
23,7	12,4	—
24,1	—	5,78
25,9	—	6,69
26,4	14,42	—
28,4	—	8,19
28,9	16,53	—
31,1	—	10,05
31,2	18,81	—
34,2	21,92	—
34,6	—	13,01

Manganèse (nitrate de)

N ^{os} des références	Solution saturée	
	D	
	p ^{mm}	
t°		
17,5	5,61	
19,7	5,76	
21,25	5,98	
23,7	6,32	
26,4	6,87	
28,85	7,98	
31,2	9,3	
34,2	11,36	

Manganèse (sulfate de)

Codex

N ^{os} des références	Solution saturée	Sel
	D	D
	p ^{mm}	p ^{mm}
t°		
18,6	—	12,56
18,8	13,16	—
20,2	—	13,94
20,9	15,07	—
23,2	—	16,92
23,3	17,5	—
25	—	19,09
25,8	20,16	—
28,85	24,25	—
31	27,73	—

Note: *Carpenter et Jette* (37)*Bolte* (15)*Hollmann* (62) se sont occupés d'autres hydrates.

Nickel (chlorure de)



N ^{os} des références	Solution saturée		Sel	
	(24)	(2)	(24)	(2)
t°	p ^{mm}		p ^{mm}	
15	—	—	—	3,4
19,8	9,6	—	7,3	—
20	—	8,6	—	4,6
20,6	—	—	7,8	—
24,1	12	—	10,1	—
24,6	—	—	10,4	—
25	—	—	—	6,3
30	—	—	—	10,5
30,3	—	—	15,2	—
30,7	—	—	15,2	—
31	17,5	—	16,1	—
35,05	21,5	—	20,9	—
36,25	22,5	—	22,5	—
39,8	26,0	—	—	—
40	—	—	—	24
45,22	33,3	—	—	—

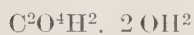
Note : *Derby et Yngve* (24)

Lescœur (2) ont étudié d'autres hydrates.

Nickel (sulfate de)



N ^{os} des références	Sel	
	(77)	(6)
t°	p ^{mm}	
13,6	—	11,2
20	—	15,2
20,2	—	16,5
25	20,69	19,3
26,2	—	22,9
30	—	26,3
35	—	36,4 ou 38,4
40	—	46,9
45	—	63,7
45,2	—	60,1
50	—	81,4
55	—	105,6
56	—	108,2
60	—	130,6
65	—	163,8 ou 165,9
70	—	204,3
75	—	249,6 ou 251,6
80,1	—	306,9
83	—	342,5
85,2	—	368,5
90	—	436,8

Oxalique (acide)

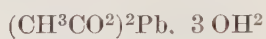
	Solution saturée	Sel	
N ^{os} des références	(35)	(74)	(79)
t°	p ^{mm}	p ^{mm}	
0	4,6	0,38	0,34
10	9,165	—	—
15	—	1,15	—
20	17,28	—	2,69
25	—	2,65	—
30	30,69	—	—
40	52,18	7,79	—
50	85,4	15,55	15,6

Note: *Lescœur* (2) étudie l'acide à 4 OH²:

Pilocarpine (chlorhydrate de)

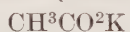
Codex

	Solution saturée
N ^{os} des références	D
t°	p ^{mm}
18,6	12,46
20,2	13,66
23,2	16,14
25	17,95
27,4	20,41
29,7	23,07
31,9	25,75

Plomb (acétate neutre de)

Codex

	Solution saturée	Sel
N ^{os} des références	D	D
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
19	16,37	9,09
20,1	17,35	9,77
22,6	20,07	11,64
25,2	23,47	14,01
27,6	26,78	16,53
28,1	27,62	—
31	32,64	20,86
33,8	38,26	25,37

Potassium (acétate de)

Codex

	Solution saturée	
N ^{os} des références	(2)	D
t°	p ^{mm}	
16,3	—	2,73
18,7	—	3,25
20	3,9	3,51
21,8	—	3,83
23	—	4,07
25,5	—	4,68
27,7	—	5,32
30,3	—	6,17
33,45	—	7,28

Potassium (bichromate de)

Codex

	Solution saturée
N ^{os} des références	(21)
t°	p ^{mm}
23,66	21,43
26,4	25,3
32,82	36,05
36,21	43,42
40,85	55,48
50,77	91,55

Potassium (bromure de)

Codex

	Solution saturée		
N ^{os} des références	(2)	(86)	D
t°	p ^{mm}		
14,8	—	—	9,56
17,3	—	—	11,11
19,2	—	—	12,52
20	13,1	—	—
21,9	—	—	14,77
24,7	—	—	17,47
26,3	—	—	19,32
29,7	—	—	23,49
33,1	—	—	28,58
100	—	526,3	—

Potassium (carbonate neutre de)

Codex

N ^{os} des références	Solution saturée	
	(2)	D
	p ^{mm}	
t°		
17,5	—	6,46
19,7	—	7,34
20	6,9	—
21,25	—	8,43
23,7	—	9,39
26,4	—	12,74
28,85	—	10,98
31,2	—	14,57
34,2	—	17,21

Potassium (chlorate de)

Codex

Numéros des références	Solution saturée		
	(88)	(86)	(35)
	p ^{mm}		
t°			
0	—	—	4,47
10	—	—	8,97
20	—	—	17,04
30	—	—	30,78
40	53,22	—	53,24
45	68,79	—	—
50	—	—	88,4
53,3	103,75	—	—
56,67	120,23	—	—
61,55	151,04	—	—
64,76	172,55	—	—
69,88	215,25	—	—
74,73	262,67	—	—
80,21	328,03	—	—
82,07	353,02	—	—
85,76	405,62	—	—
89,8	468,9	—	—
90,55	482,71	—	—
94,72	557,69	—	—
99,43	654,84	—	—
100	—	668,3	—
103,57	751,57	—	—
103,8	756,66	—	—

Potassium (chlorure de) ClK

Numéros des références	Solution saturée									
	(35)	(101)	(55)	(21)	(25)	(2)	(54)	(27)	(86)	D
t°	p ^{mm}									
10	—	—	—	—	—	—	—	8,07	—	—
14,8	—	—	—	—	—	—	—	—	40,64	—
15	—	—	—	—	—	—	—	11,05	—	—
15,4	—	—	—	—	—	—	—	—	40,98	—
19	—	—	—	—	13,97	—	—	—	—	—
19,2	—	—	—	—	—	—	—	—	43,96	—
20	—	—	—	—	14,97	13,55	—	15,04	—	—
21	—	—	—	—	15,98	—	—	—	—	—
21,42	—	—	—	16,23	—	—	—	—	—	—
21,9	—	—	—	—	—	—	—	—	46,35	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	17,01	—	—	—	—	—
23,2	—	—	—	—	18,05	—	—	—	—	—
24	18,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24,5	—	—	—	—	19,1	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25,62	—	—	20,021	—	20,2	—	20,04	19,89	49,25	—
26	—	—	—	20,72	—	—	—	—	—	—
26,3	—	—	—	—	21,37	—	—	—	—	—
22,09	—	—	—	—	—	—	—	—	24,43	—

Potassium (ferrocyanure de)

	Sel
Numéros des références	(34)
t°	p ^{mm}
15	5.3
20	7.4 ou 7.3
25	11.3 ou 10.2
30	15 ou 14.5

Potassium (fluorure de)

FK

	Solution saturée
Numéros des références	(86)
t°	p ^{mm}
100	174.3

Potassium (hydroxyde de)

OHK

Codex

	Solution saturée
Numéros des références	(2)
t°	p ^{mm}
20	0.8

Potassium (iodure de)

IK

Codex

Numéros des références	Solution saturée			
	(80)	(2)	(86)	D
t°	p ^{mm}			
14.8	—	—	—	8,62
15.4	—	—	—	8,9
17.3	—	—	—	9,91
19.2	—	—	—	11,27
20	—	11,2	—	—
21.9	—	—	—	13,36
24.7	—	—	—	15,7
25	16,37	—	—	—
26.3	—	—	—	17,17
29.7	—	—	—	20,83
33.1	—	—	—	25,05
100	—	—	427	—

Potassium (nitrate de)



Codex

Numéros des références	Solution saturée						
	(2)	(85)	(48)	(25)	(27)	(86)	D
t°	p ^{mm}						
10	—	—	—	—	8.87	—	—
14.8	—	—	—	—	—	—	11,81
15	—	—	—	—	12.26	—	—
15.4	—	—	—	—	—	—	12,25
17.3	—	—	—	—	—	—	13,78
19	—	—	—	15.54	—	—	—
19.2	—	—	—	—	—	—	15,47
20	15	—	16.55	16.58	16.21	—	—
21	—	—	—	17.61	—	—	—
21.9	—	—	—	—	—	—	18,14
22	—	—	—	18.69	—	—	—
23	—	—	—	19.79	—	—	—
24	—	—	—	20.96	—	—	—
24.7	—	—	—	—	—	—	21,3
25	—	—	—	22.22	21.94	—	—
26	—	—	—	23.61	—	—	—
26.3	—	—	—	—	—	—	23,55
27	—	—	—	25.08	—	—	—
28	—	—	—	26.57	—	—	—
29	—	—	—	28.13	—	—	—
29.7	—	—	—	—	—	—	28,29
30	—	—	—	29.71	28.84	—	—
33.1	—	—	—	—	—	—	34,03
33.96	—	35.81	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	48.67	—	—
50	—	—	—	—	78.56	—	—
50.4	—	80.54	—	—	—	—	—
55.3	—	100.03	—	—	—	—	—
55.93	—	102.4	—	—	—	—	—
60.76	—	125.83	—	—	—	—	—
65.1	—	150.52	—	—	—	—	—
70.48	—	184.36	—	—	—	—	—
75.7	—	225.01	—	—	—	—	—
81.27	—	273.99	—	—	—	—	—
85.98	—	321.93	—	—	—	—	—
90.33	—	371.81	—	—	—	—	—
99.52	—	494.05	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	496	—
104.59	—	571.37	—	—	—	—	—
115.55	—	760	—	—	—	—	—

Potassium (phosphate de)
 $\text{PO}^4\text{H}^2\text{K}$

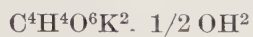
	Solution saturée
Numéros des références	(27)
t°	p ^{mm}
10	8.96
15	12.62
20	16.89
25	22.76
30	29.6
40	51.46
50	85.63

Potassium (sulfate neutre de)
 SO^4K^2

Codex

	Solution saturée			
Numéros des références	(101)	(21)	(27)	(86)
t°	p ^{mm}			
10	—	—	9.06	—
15	—	—	12.78	—
18.9	—	15.91	—	—
20	—	—	17.3	—
22.25	—	19.55	—	—
24.73	—	22.6	—	—
25	—	—	23.56	—
25.58	—	23.89	—	—
30	—	—	30.68	—
30.01	30.02	—	—	—
31.55	—	33.61	—	—
35.96	—	42.9	—	—
40	—	—	53.04	—
43.42	—	63.74	—	—
48.41	—	82.11	—	—
50	—	—	88.57	—
52.3	—	99.13	—	—
100	—	—	—	723.9

Potassium (tartrate neutre de)



	Solution saturée	Sel
Numéros des références	(46)	(46)
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
14.2	—	10.1
15.5	9.9	—
17.9	11.5	—
18.5	—	13
20.1	—	14
21.7	—	14.8
23.9	16.5	16.4
27.3	—	20.3
28.8	21.6	—
32	—	25.6
35.2	30.9	—
35.4	—	30.6
40	—	39.9
40.2	40.3	—

Potassium et Sodium (tartrate de)

(Sel de Seignette)



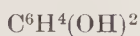
Codex

	Solution saturée	Sel
Numéros des références	(46)	(46)
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
8.3	7.1	—
11.8	9.1	—
12.4	9.5	—
13.8	10.2	—
18	—	5.5
18.7	14.4	—
20.4	16.1	—
21.4	—	7.1
22.5	17.7	—
23.5	19.2	—
24	—	8.6
24.1	19.8	—
24.6	20.3	—
25.1	—	9.3
29.7	26.6	13.4
30.1	—	13.7
35.1	—	19.6
35.6	36.7	—
40	—	27.9
40.3	48.2	—
42.9	49.8	—
43.6	57.2	—
45.1	59.5	—
46.1	56.4	—
47.6	62.1	—
49	61.3	—
49.4	66.3	—
52.1	73.9	—
54.3	82.8	—

Quinine (sulfate neutre de)

Codex

	Solution saturée	Sel
Numéros des références	D	D
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
18.6	15,97	8,44
20.2	17,59	9,39
23.2	21,44	11,56
25	23,55	13,15
27.4	27,25	15,45
29.7	31,31	18,14
31.9	35,25	20,92

Résorcine

Codex

	Solution saturée
Numéros des références	(35)
t°	p ^{mm}
20.8	15.97
23.17	18.17
25.1	20.16
28.16	23.62
31.17	27.54
35.12	33.19
38.1	38.20
40.33	42.18

Saccharose

Codex

	Solution saturée
Numéros des références	(28)
t°	p ^{mm}
25	18.39

Sodium (acétate de)

Codex

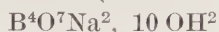
Numéros des références	Solution saturée	Sel		
	D	(2)	(79)	D
t°	p ^{mm}	p ^{mm}		
0.	—	—	0,9	—
10.	—	—	—	—
15.	—	2,05	3,02	—
18,8	—	—	—	3,63
19,2	12,50	—	—	—
20.	—	3,6	—	—
20,9	13,80	—	—	4,33
23,3	—	—	—	5,26
23,65	15,98	—	—	—
25.	—	—	6,39	—
25,5	17,73	—	—	—
25,8	—	—	—	6,45
27,4	19,66	—	—	—
28,85	—	—	—	8,28
29,2	21,64	—	—	—
30.	—	6,9	—	—
31.	—	—	—	9,87
31,3	24,20	—	—	—
34.	27,71	—	—	—
35.	—	10,5	—	—
40.	—	—	18,7	—

Note : *Lescœur* (2) s'est occupé de l'hydrate à 6 OH².

Sodium (arséniate de)

Codex

Numéros des références	Solution saturée	
	(2)	D
	p^{mm}	
t°		
0	4,1	—
5	6,2	—
10	8,7	—
15	12,2	—
16,3	—	13,75
18,7	—	15,56
20	16	16,73
21,8	—	18,50
23	—	19,77
25,5	—	22,75
27,7	—	25,69
30,3	—	29,66
33,45	—	35,21

Note: *Lescœur* (2) s'est occupé d'autres hydrates.**Sodium (borate de)**

Codex

Numéros des références	Solution saturée	Sel
	D	D
	p^{mm}	p^{mm}
t°		
19.	16,05	—
20.1	17,17	—
20.9	—	11,54
22.6	19,93	—
23.65	—	13,95
25.2	23,35	—
25.5	—	15,96
27.4	—	18,08
27.6	26,75	—
29.2	—	20,53
31.	31,97	—
31.3	—	23,93
33.8	38,08	—
34.	—	28,65

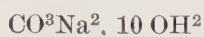
Sodium (bromure de)

BrNa

Codex

Numéros des références	Solution saturée		
	(80)	(86)	D
t°	p ^{mm}		
10	—	5,45	—
15	—	7,4	—
16,3	—	—	8,68
18,7	—	—	9,93
20	—	9,75	10,63
21,8	—	—	11,62
23	—	—	12,44
25	13,409	—	—
25,5	—	—	14,14
27,7	—	—	15,87
30	—	16,3	—
30,3	—	—	18,26
33,45	—	—	21,49
100	—	382,9	—

Sodium (carbonate neutre de)



Codex

	Solution saturée		Sel		
Numéros des références	(2)	D	(2)	(79)	D
t°	p ^{mm}		p ^{mm}		
0.	—	—	—	2,69	—
10.	—	—	4,6	—	—
15.	11	—	6,9	8,71	—
16,3	—	13,01	—	—	9,68
18,7	—	14,96	—	—	11,53
20.	16	16,11	10,3	—	12,66
21,8	—	17,79	—	—	14,36
23.	—	18,99	—	—	15,55
25.	—	—	14,7	18,01	—
25,5	—	21,7	—	—	18,53
27,7	—	24,18	—	—	21,57
30.	25,2	—	—	—	—
30,3	—	27,49	—	—	25,88
33,45	—	—	—	—	31,3
34,1	—	33,52	—	—	—

Note: *Speranski* (35)*Gerasinow* (102)*Andrae* (31) donnent des valeurs pour d'autres hydrates.

Sodium (chlorate de) ClO^3Na

Codex

Numéros des références	Solution saturée	
	(86)	D
	p^{mm}	
t°		
18,8	—	12,03
20,9	—	13,66
23,3	—	15,64
25,8	—	17,95
28,85	—	21,37
31.	—	24,27
100	410	—

Sodium (chlorure de) ClNa

Codex

Numéros des références	Solution saturée				
	(35)	(86)	(21)	(27)	D
	p^{mm}				
t°					
10.	—	—	—	7.	—
12,7	—	—	—	—	8,72
14.	—	—	—	—	9,44
15.	—	—	—	9,87	—
17,2	—	—	—	—	11,35
18,1	—	—	—	—	11,97
19,05	—	—	—	—	12,62
20.	—	—	—	13,63	13,32
20,42	—	—	13,65	—	—

Numéros des références	Solution saturée				
	(35)	(86)	(21)	(27)	D
t°	p ^{mm}				
21.2	—	—	—	—	14.25
23.88	16.79	—	—	—	—
24.15	17.02	—	—	—	—
24.8	—	—	—	—	17.43
25.	—	—	—	18.01	—
25.49	—	—	18.35	—	—
25.8	—	—	—	—	18.53
27.48	20.72	—	—	—	—
27.5	—	—	—	—	20.53
29.8	—	—	—	—	23.45
29.96	—	—	23.8	—	—
30.	—	—	—	23.96	—
31.1	25.43	—	—	—	—
31.4	30.61	—	—	—	—
33.1	—	—	—	—	28.55
35.	—	—	—	—	31.75
36.92	—	—	35.03	—	—
37.2	35.77	—	—	—	—
40.	—	—	—	41.37	—
40.32	42.29	—	—	—	—
40.55	—	—	42.54	—	—
42.25	46.79	—	—	—	—
43.89	51	—	—	—	—
45.32	54.92	—	—	—	—
47.24	59.58	—	—	—	—
47.4	60.59	—	—	—	—
50.	—	—	68.84	68.5	—
53.87	83.08	—	—	—	—
61.76	120.04	—	—	—	—
65.65	142.75	—	—	—	—
68.98	165.52	—	—	—	—
74.77	211.53	—	—	—	—
79.47	259.48	—	—	—	—
79.58	260.04	—	—	—	—
80.18	265.36	—	—	—	—
83.53	304.24	—	—	—	—
83.59	304.76	—	—	—	—
85.24	325.2	—	—	—	—
88.73	373.03	—	—	—	—
95.03	468.17	—	—	—	—
100.	—	561.5	—	—	—

Sodium (chromate de)

	Solution saturée
Numéros des références	(2)
t°	p ^{mm}
20,	10,6

Sodium (fluorure de)

	Solution saturée
Numéros des références	(86)
t°	p ^{mm}
100	734

Sodium (glycérophosphate de)

	Solution saturée	Sel
Numéros des références	D	D
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
18,6	13.56	7.32
20,2	14.91	8.12
23,2	17.76	9.93
25,	19.74	11.26
27,4	22.55	13.24
29,7	25.82	15.71
31,9	29.88	18.67

Sodium (hydroxyde de)

OHNa

Codex

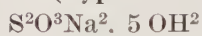
	Solution saturée
Numéros des références	(2)
t°	p ^{mm}
20	1

Note: Voir aussi *Baxter et Starkweather* (73) qui parlent de la tension de vapeur aqueuse de l'hydrate de soude le plus bas.

Sodium (hypophosphite de)(PO²H²)Na

Codex

	Solution saturée
Numéros des références	D
t°	p ^{mm}
19.2	10.97
20.9	11.86
23.65	13.53
25.5	14.92
27.4	16.43
29.2	18.06
31.3	20.
34	22.78

Sodium (hyposulfite de)

Codex

Numéros des références	Solution saturée			Sel
	(35)	(103)	D	D
t°	p ^{mm}			p ^{mm}
15	—	10.3	—	—
18.9	—	—	13.76	5.58
20.1	—	—	14.83	6.02
22	—	—	16.54	6.94
24.1	—	—	18.57	8.05
25.9	—	—	20.54	9.26
28.4	—	—	23.46	11.2
31.1	—	—	27.03	13.58
34.6	—	—	32.05	17.49
42.7	39.03	—	—	—
46.9	43.29	—	—	—
48.3	38.08	—	—	—
52.15	45.78	—	—	—
56.6	56.32	—	—	—
58.2	60.16	—	—	—

Sodium (iodure de)

Codex

Numéros des références	Solution saturée	
	(86)	D
t°	p ^{mm}	
19.2	—	6.32
20.9	—	6.86
23.65	—	7.85
25.5	—	8.67
27.4	—	9.6
29.2	—	10.55
31.3	—	11.8
34	—	13.57
100	174.4	—

Sodium (nitrate de)
NO³Na

Codex

Numéros des références	Solution saturée					
	(25)	(25)	(2)	(35)	(48)	(27) D
t°				p ^{mm}		
10.	—	—	—	—	—	7.13
15.	—	—	—	—	—	9.85
16.3	—	—	—	—	—	40.49
18.7	—	—	—	—	—	42.47
19.	—	12.34	—	—	—	—
20.	—	13.06	11.15	—	13.53	43.42
20.09	13.3	—	—	—	—	—
20.96	13.92	—	—	—	—	—
21.	—	14.02	—	—	—	—
21.8	—	—	—	—	—	44.54
22.	—	14.87	—	—	—	—
23.	—	15.76	—	—	—	45.63
23.03	15.84	—	—	—	—	—
23.35	16.04	—	—	—	—	—
23.8	—	—	—	16.27	—	—
24.	—	16.7	—	—	—	—
25.	—	17.68	—	—	17.73	—
25.32	18.09	—	—	—	—	—
25.39	18.01	—	—	—	—	—
25.5	—	—	—	—	—	—
25.8	—	—	—	18.35	—	47.87
26.	—	18.72	—	—	—	—

Sodium (nitrate de) (*suite*)
 NO^3Na Codex

Numéros des références	Solution saturée						
	(25)	(25)	(2)	(35)	(48)	(27)	D
t°				p^{mm}			
26.56	19.31	—	—	—	—	—	—
27.	—	19.81	—	—	—	—	—
27.65	20.58	—	—	—	—	—	—
27.7	—	—	—	—	—	—	20.43
27.8	—	—	—	20.41	—	—	—
28	—	20.96	—	—	—	—	—
28.99	22.08	—	—	—	—	—	—
29.	—	22.17	—	—	—	—	—
29.8	—	—	—	22.67	—	—	—
29.81	23.26	—	—	—	—	—	—
29.84	23.2	—	—	—	—	—	—
30.	—	23.46	—	—	—	23.07	—
30.3	—	—	—	—	—	—	23.49
31.8	—	—	—	25.25	—	—	—
33.45	—	—	—	—	—	—	27.76
34.8	—	—	—	29.57	—	—	—
35.8	—	—	—	31.06	—	—	—
36.8	—	—	—	32.81	—	—	—
37.8	—	—	—	34.57	—	—	—
40	—	—	—	—	—	38.81	—
50.	—	—	—	—	—	62.21	—

Note: Pour la deuxième référence concernant *Ed ger et Swan* (25), il s'agit de valeurs interpolées; au contraire, dans la première colonne, ce sont des valeurs expérimentales.

Sodium (phosphate monoacide de)



Codex

Numéros des références	Solution saturée		Sel				
	(2)	D	(1)	(50)	(29)	(94)	(79)
t°	p ^{mm}		p ^{mm}				
0	—	—	—	—	—	—	2.66
6.8	—	—	—	—	4.606	—	—
10.82	—	—	—	—	6.383	—	—
12.3	—	—	7.4	—	—	—	8.93
15	—	—	—	—	8.837	—	—
16.3	—	—	9.9	—	—	—	—
17.28	—	—	—	—	10.531	—	—
20	16.8	—	—	—	—	—	—
20.1	—	17.55	—	—	—	—	—
20.15	—	—	—	—	13.087	—	—
20.7	—	—	14.1	—	—	—	—
22.6	—	20.31	—	—	—	—	—
23.02	—	—	—	—	16.191	—	—
24.9	—	—	18.2	—	—	—	—
25	—	—	—	19.13	—	18	19.04
25.2	—	23.61	—	—	—	—	—
27	—	—	—	—	21.575	—	—
27.6	—	26.88	—	—	—	—	—
28.1	—	27.7	—	—	—	—	—
31	—	32.35	—	—	—	—	—
31.5	—	—	30.2	—	—	—	—
33.8	—	37.21	—	—	—	—	—
36.4	—	—	39.5	—	—	—	—
40	—	—	50	—	—	—	—

Note: *Lescœur* (2)*Footé et Scholes* (94)*Wilson* (50) donnent des chiffres pour d'autres hydrates.

Sodium (sulfate neutre de)



Codex

Solution saturée		Sel							
Numéros des références	(16)	(35)	(2)	(74)	(77)	(94)	(2)	(79)	(50)
t°	p ^{mm}			p ^{mm}					
0	—	—	—	2.77	—	—	3.8	2.8	—
5	—	—	5.5	—	—	—	5.2	—	—
10'	—	—	8	—	—	—	7	—	—
15'	—	—	10.8	9.21	—	—	9.7	—	—
20	—	—	15	—	—	—	13.9	13.26	—
21	16.4	—	—	—	—	—	—	—	—
22.4	17.8	—	—	—	—	—	—	—	—
22.6	18.1	—	—	—	—	—	—	—	—
23	18.5	—	—	—	—	—	—	—	—
23.2	18.7	—	—	—	—	—	—	—	—
23.6	19.2	—	—	—	—	—	—	—	—
25	20.6	—	—	19.2	19.16	18.2	19	—	19.22
25.1	—	20.22	19.1	—	—	—	—	—	—
26.1	21.8	21.48	—	—	—	—	—	—	—
27	23	—	—	—	—	—	—	—	—
27.95	—	23.47	—	—	—	—	—	—	—

Numéros des références	Solution saturée			Sel					
t°	(16)	(35)	(2)	(74)	(77)	(94)	(2)	(79)	(50)
28	—	23.96	—	—	—	—	—	—	—
28.1	—	24.56	—	—	—	—	—	—	—
28.2	24.7	—	—	—	—	—	—	—	—
29	—	—	—	—	—	—	24	—	—
29.1	—	25.68	—	—	—	—	—	—	—
29.4	26.3	—	—	—	—	—	—	—	—
29.9	27	26.07 ou 25.99	—	—	—	—	—	—	—
29.95	—	25.99	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	23.8	—	—	—	—	—	—
30.07	—	26.71	—	—	—	—	—	—	—
31	28.6	—	—	—	—	—	—	—	—
32.4	30.8	—	—	—	—	—	—	—	—

Note: *Lescœur* (2)

White (16)

Paulowitsch (88)

Brønsted (86)

Baxter et Cooper (79)

Wilson (50)

Leopold et Johnston (21) se sont occupés d'autres hydrates et donnent des chiffres.

Sodium (tartrate neutre de)

	Solution saturée	Sel
Numéros des références	(46)	(46)
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
9.1	—	7.5
12.7	—	9.6
14.4	11.4	—
16.8	13.1	—
17.2	—	12.5
22	17.9	17.3
23.5	—	18.6
25.6	22.2	—
29.3	27.8	—
30.2	29.2	—
35.2	38.5	—
37.5	—	42.8
39.6	49.9	—
41	—	52.3
44.6	—	62.3
48.6	—	75.6

Strontium (bromure de)

Codex

	Solution saturée	Sel
Numéros des références	(2)	(2)
t°	p ^{mm}	p ^{mm}
20	9.1	1.7
40	28.8	5.4
100	190	190

Strontium (chlorure de)



Numéros des références	Solution saturée	Sel					
	(2)	(74)	(9)	(29)	(31)	(77)	(2)
t°	p ^{mm}	p ^{mm}					
0	—	1.23	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	1.7
10	—	—	—	—	—	—	2.4
14.75	—	—	—	3.294	—	—	—
15	—	3.99	—	—	—	—	3.9
17.2	—	—	3.2	—	—	—	—
19.7	—	—	—	—	5.61	—	—
20	11.5	—	—	—	—	—	5.6
20.34	—	—	—	5.144	—	—	—
25	—	8.37	—	—	—	8.52	—
25.6	—	—	—	—	8.72	—	—
25.66	—	—	—	7.822	—	—	—
29.8	—	—	10.9	—	—	—	—
29.9	—	—	—	—	11.84	—	—
30	—	—	—	—	—	—	11
30.01	—	—	—	10.868	—	—	—
34.1	—	—	—	—	15.83	—	—
34.66	—	—	—	15.332	—	—	—
36.2	—	—	17.7	—	—	—	—
37.55	—	—	—	—	19.86	—	—
39.45	—	—	—	21.571	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	20.1
40.2	—	—	23.1	—	—	—	—
44.9	—	—	32.1	—	—	—	—
50.3	—	—	46.1	—	—	—	—
55.5	—	—	63.8	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	192
100	—	—	—	—	—	—	409

Uranium (sulfate d')
 $(\text{SO}_4)_3\text{U}^2 \cdot 3 \text{OH}^2$

	Sel
Numéros des références	(9)
t°	p ^{mm}
24.1	7.7
30.2	11.3
37.1	16.7
46.1	29
58	32.7

Urée
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

	Solution saturée	
Numéros des références	(27)	(25)
t°	p ^{mm}	
10	7.8	—
15	10.24	—
19	—	13.37
20	14.05	14.15
21	—	14.93
22	—	15.73
23	—	16.56
24	—	17.44
25	18.06	18.39
26	—	19.39
27	—	20.46
28	—	21.61
29	—	22.76
30	23.09	—
40	37.66	—
50	57.77	—

Zinc (chlorure de)

 Cl^2Zn

Codex

	Solution saturée
Numéros des références	D
t°	p^{mm}
19	0.06
20.1	0.44
22.6	0.2
25.2	0.3
27.6	0.5
31	0.9
33.8	1.18

Zinc (sulfate de)
 $\text{SO}^4\text{Zn}, 7\text{OH}^2$

Numéros des références	Solution saturée			Sulf				
	(62)	(2)	1)	(29)	(77)	(94)	(6)	(2)
t°		p^{mm}				p^{mm}		
10	—	—	—	—	—	—	5,8	4,9
11,6	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	8,406	—	—	—	—
18,8	—	—	44,6	—	—	—	—	—
20	10,5	15,3	—	—	—	—	10,1	9,1
20,2	—	—	—	10,075	—	—	—	—
20,45	—	—	46,05	—	—	—	—	—
20,9	—	—	48,54	—	—	—	—	—
23,3	—	—	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	15,34	13,6	—	—
25,15	—	—	—	—	—	—	—	—
25,8	—	—	24,40	14,697	—	—	—	—
28,35	—	—	—	19,135	—	—	—	—
28,85	—	—	25,39	—	—	—	—	—
29,95	—	—	—	21,389	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	20,3	18,9
31	—	—	28,78	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	43,6	—
50	—	—	—	—	—	—	74,3	—
60	—	—	—	—	—	—	116,6	—

Note: Foote et Scholes (94) ont étudié d'autres hydrates non officiels.

REMARQUE

Nous avons également mis en expérience dans le thermostat les trois produits suivants du Codex : le valérianate d'ammonium $C^4H^9O^2NH^4$; le sulfate d'aluminium $(SO^4)^3Al^2$, 18 OH^2 et le nitrate neutre de bismuth $(NO^3)^3Bi$, 5 OH^2 ; tous les trois nous ont donné des tensions de vapeur non en rapport avec ce que l'expérience permet de constater à propos de leur conservation.

C'est ainsi que, pour le valérianate d'ammonium mentionné par le Codex comme étant « très déliquescent à l'air humide », nous avons trouvé pour la solution saturée :

à 20°	$p^{mm} = 15.$	Hc = 85.5
à 25°	$p^{mm} = 19.2$	Hc = 80.8

soit des valeurs mettant ce produit au milieu de corps dits efflorescents.

De même, pour le sulfate d'aluminium figurant au Codex comme « déliquescent », nous donnons les chiffres pour la solution saturée :

à 20°	$p^{mm} = 15.3$	Hc = 87.2
à 25°	$p^{mm} = 20.7$	Hc = 87.1

Enfin, pour le nitrate neutre de bismuth, porté comme « déliquescent » nous voyons le mercure contenu dans le petit manomètre s'attaquer et rendre toute mesure précise impossible.

Ces résultats qui ne peuvent figurer dans le Tableau Général ci-après n'ont rien qui puisse trop nous étonner, puisque nous sommes ici en présence de corps particulièrement hydrolysables, surtout au cours des manipulations que nous avons pu leur faire subir (élimination des traces d'air). A la tension de vapeur d'un composant se substitue dès lors celle de ses constituants tels que l'acide valérianique ou l'acide nitrique.

Tableau Général des États Hygrométriques Critiques des substances étudiées à 20° et à 25°

Comme nous l'annoncions tout au début de ce travail, nous avons voulu dégager de ces nombreux chiffres expérimentaux une vue d'ensemble, permettant la recherche rapide d'un renseignement pratique; nous y sommes arrivé en établissant le Tableau Général ci-dessous, où se font vis-à-vis à 20° et à 25° les tensions de vapeur d'une substance donnée et ce que nous avons déjà appelé : l'« Etat Hygrométrique Critique », c'est-à-dire le produit par 100 du rapport de sa tension de vapeur à celle de l'eau pure à la température considérée. Pour les substances anhydres, il existe seulement un Etat Hygrométrique maximum (Hc max.), limite de déliquescence; pour les sels hydratés, on distingue un Etat Hygrométrique maximum, et un Etat Hygrométrique minimum (Hc min.), limite d'efflorescence; entre les deux, se trouve le domaine de stabilité.

Nous avons pensé également qu'il serait intéressant de mettre en regard de ces chiffres les expressions relevées dans les plus récentes Pharmacopées française, belge, anglaise, allemande, et même dans le Formulaire Militaire, en ce qui concerne les précautions à observer pour la conservation de ces médicaments; la thèse d'agrégation de Monsieur le Professeur HÉRISSEY ⁽¹⁰⁴⁾ sur : « Les altérations et conservation

des médicaments chimiques et galéniques » nous a également fourni quelques données; de même le travail d'un auteur étranger : A. UPSHER SMITH ⁽¹⁰⁵⁾ sur : « La conservation des substances médicales et chimiques » ; enfin, nous avons consigné quelques observations personnelles effectuées au laboratoire et dans plusieurs officines sur des échantillons gardés depuis un temps plus ou moins long ⁽¹⁾.

Les produits figurant dans ce Tableau Général sont numérotés et classés selon les valeurs des tensions de vapeur croissantes de leur solution saturée à 20°. En outre, pour ne pas procéder à des recherches inutiles, et pour obtenir immédiatement le renseignement désiré, on trouvera à la suite un « Répertoire alphabétique ».

Signalons que la mention *Codex*, vient ici encore accompagner les composés chimiques appartenant à la Pharmacopée française.

(1) Citons encore la Thèse de *François Gay* (106) sur « Les altérations dites spontanées des médicaments chimiques » et celle de *Jean-Baptiste Simon* (107) sur « Des altérations des substances médicamenteuses et de leur conservation ».

Répertoire des Produits examinés dans le Tableau

NOMS DES PRODUITS		NOS D'ORDRE	NOMS DES PRODUITS		NOS D'ORDRE
Acétate d'Ammonium		12	Galactose		44
— de Plomb		68	Glucose		40
— — Potassium		4	Glycérophosphate de Sodium..		46
— — Sodium		29	Hydroxyde de Potassium		2
Acide borique		11	— Sodium		3
— oxalique		67	— — Strontium		50
— tartrique		49	Hypophosphite de Sodium		2
Alum d'Ammonium		52	Hyposulfite de Sodium		43
— de Chrome		31	Iodure d'Ammonium		25
— — Fer		19	— de Potassium		24
— — Potassium		64	— Sodium		8
Arséniate de Sodium		59	Lactose		58
Borate de Sodium		65	Nitrate d'Aluminium		14
Bromure d'Ammonium		27	— d'Ammonium		20
— de Potassium		32	— de Manganèse		7
— — Sodium		18	— — Potassium		57
— — Strontium		10	— — Sodium		30
Carbonate de Potassium		9	Phosphate d'Ammonium		56
— — Sodium		55	— de Potassium		60
Chlorate de Potassium		63	— — Sodium		73
— — Sodium		28	Résorcine		48
Chlorure d'Ammonium		33	Saccharose		36
— de Baryum		53	Sulfate d'Ammonium		37
— — Calcium		5	— d'Atropine		38
— — Cobalt		23	— de Cadmium		71
— — Cuivre		15	— — Cobalt		26
— d'Emetine		66	— — Cuivre		62
— de Magnésium		6	— — Fer		61
— — Manganèse		16	— — Magnésium		51
— — Nickel		13	— — Manganèse		41
— — Pilocarpine		35	— — Nickel		74
— — Potassium		42	— — Potassium		69
— — Sodium		34	— — Quinine		70
— — Strontium		22	— — Sodium		45
— — Zinc		1	— — Zinc		47
Chromate de Sodium		17	Tartrate de Sodium		51
Emétique		72	Urée		39

Le classement par état hygrométrique croissant des solutions saturées à 20° des iodures, bromures, chlorures, etc... ne permet pas, pour des métaux différents, de retrouver toujours le même ordre lorsque l'on passe d'un dérivé halogéné à un autre dérivé halogéné, ou des acétates aux nitrates par exemple; c'est ainsi que pour les acétates, ceux de potassium, ammonium, sodium à 3 OH² se suivent; au contraire, c'est

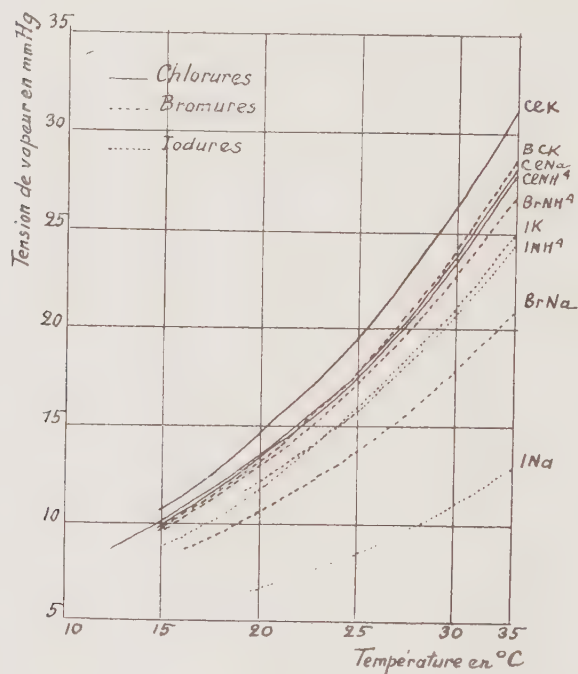


Fig. 12

Tension de vapeur comparée des Chlorures, Bromures, Iodures d'Ammonium, de Potassium et de Sodium

l'ordre ammonium, sodium, potassium qui apparaît pour les nitrates.

La présentation des résultats numériques sous cette forme offre tout de même un intérêt pratique, puisqu'elle permet, par exemple, à un expérimentateur cherchant le nitrate le plus stable à l'air, de choisir immédiatement celui de potassium :

Acétates	Chlorures	Bromures	Iodures	Nitrates	Sulfates
He	He	He	He	He	He
K	Zn	0.7	Na	Mn	Mn à 4 OH ²
NH ⁴	Ca à 6 OH ²	30.8	K	Al	NH ⁴
Na à 3 OH ²	Mg à 6 OH ²	32.8	NH ⁴	NH ⁴	Na à 10 OH ²
	Ni à 6 OH ²	35.3	K	Na	Zn à 7 OH ²
	Cu à 2 OH ²	55.9		K	Mg à 7 OH ²
	Mn à 4 OH ²	57.6			Fe à 7 OH ²
	Sr à 6 OH ²	65.6			Cu à 5 OH ²
	Na	75.9			K
	NH ⁴	76.4			
	K	83.5			
	Ba à 2 OH ²	89.8			

ETAT HYGROMETRIQUE CRITIQUE ET SOLUBILITE

Nous avons représenté graphiquement dans la Figure 13 les Etats Hygrométriques critiques des solutions saturées à 20° des nitrates, iodures, bromures, chlorures, sulfates et phosphates d'ammonium, de potassium et de sodium ; en face, figurent les solubilités des mêmes sels : 1 partie de sel pour

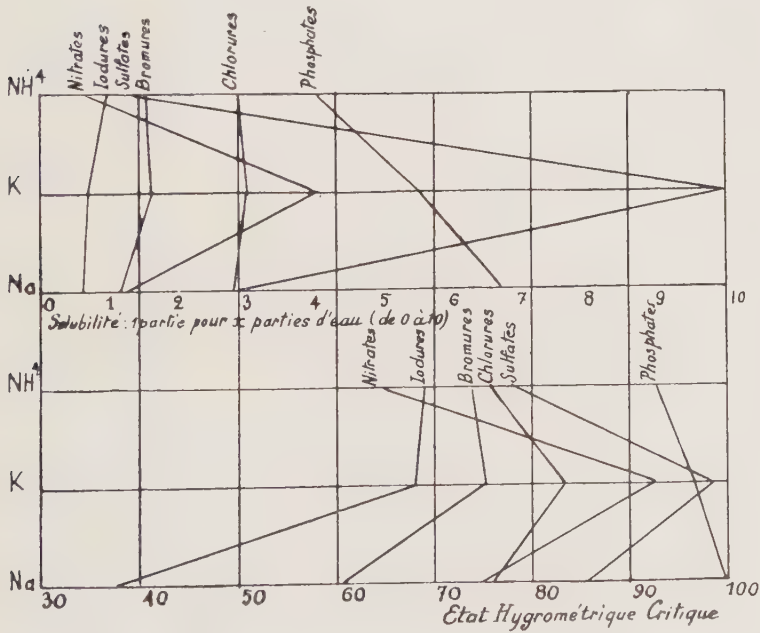


Fig. 13

Etats Hygrométriques et Solubilités comparés
des principaux sels d'Ammonium, Potassium, Sodium

x parties d'eau à la température ordinaire (x va de 0 à 10). Il ressort assez nettement de la comparaison de ces deux graphiques que la solubilité semble influencer l'hygroscopicité : plus l'état hygrométrique critique serait faible (caractère hygroscopique plus marqué), plus le sel serait soluble ; mais le phénomène est loin d'être général, et l'on voit par exemple le sulfate d'ammonium avec un H_c assez élevé de 78,1, avoir une solubilité également très élevée ; parmi les chiffres qui vont suivre, certains sont encore beaucoup plus remarquables, ceux notamment qui ont trait à l'acétate neutre de plomb.

De telle sorte que l'opinion souvent admise, selon laquelle un sel est d'autant plus altérable à l'humidité atmosphérique qu'il est plus soluble dans l'eau, doit être rejetée ; sa valeur est très sujette à caution.

Sels	Solubilité 1 partie pour x parties d'eau	He solution saturée à 20°
Cl_2Zn	0.33	0.74
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$	0.5	20
Cl_2Ca , 6 OH_2	0.25	30.8
INa	0.6	37.3
Cl_2Mn , 4 OH_2	1.5	57.6
NO_3NH_4	0.52	64.1
BrNa	1.15	66.6
IK	0.7	67.9
INH_4	1	69
BrNH_4	1.5	73.8
ClO_3Na	1	74.1
NO_3Na	1.2	74.8
CH_3 , CO_2Na , 3 OH_2	3	75
BrK	1.6	75.3
ClNH_4	2.85	75.8
ClNa	2.8	76
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	1.3	78.1
SO_4Mn , 4 OH_2	0.79	81
ClK	3	83.5
$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, 5 OH_2	0.5	84.1
SO_4Na_2 , 10 OH_2	2.78	85.5
SO_4Zn , 7 OH_2	0.66	86.7
SO_4Mg , 7 OH_2	1	89.5
CO_3Na_2 , 10 OH_2	1.6	91.8
$\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	4	91.8
NO_3K	4	92.7
$\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H}$, 7 OH_2	1.64	95.4
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$	5.5	96.3
ClO_3K	15.8	97.2
Alun K	10.5	97.2
$\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$, 10 OH_2	22	97.2
SO_4K_2	10	98.6
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}$, 3 OH_2	1.69	98.6
$\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, 12 OH_2	6.7	99.8

ETAT HYGROMETRIQUE CRITIQUE ET CHALEUR D'HYDRATATION

A *priori*, une relation directe entre l'Etat Hygrométrique critique et la chaleur d'hydratation semblait assez évidente : nous avons compulsé et comparé de nombreux chiffres, et il nous a été impossible de trouver un rapport simple entre les deux constantes. Le chlorure de calcium à six molécules d'eau qui possède une chaleur d'hydratation assez élevée de : 21 Cal 75 a un Hc max = 30,79 et un Hc min. = 13,11: ce sont des valeurs faibles; par contre, le chlorure de baryum à deux molécules d'eau a une chaleur d'hydratation très faible de 7 Cal., un Hc max. = 89,82 et un Hc min. = 18,53, chiffres relativement élevés.

Etudes expérimentales moins précises

(emploi de la méthode des dessiccateurs et d'un hygromètre enregistreur placé à l'air libre).

METHODE DES DESSICCATEURS

A. — *Technique.*

La méthode de mesure directe des tensions offre l'avantage d'être précise, mais elle est aussi très lente dans l'application. Désirant étendre notre étude et augmenter la rapidité de notre travail, nous avons d'autre part étudié plusieurs substances en les plaçant dans des atmosphères dont le taux d'humidité était défini par la présence de mélanges sulfuriques de titre connu. Nous opérons comme suit :

Chaque échantillon est purifié par une nouvelle cristallisation et la purification réalisée est vérifiée par la recherche des principales impuretés. On porte ensuite le produit sous une cloche où il subit l'action du vide potassique; on le pulvérise et passe au tamis n° 90. Nous sommes ainsi en présence d'un produit chimiquement pur et sous un même état de finesse. (L'absorption d'eau étant très sensiblement influencée par la taille des cristaux, cette dernière condition présente une importance certaine).

Des volumes égaux de chacun des sels étudiés sont disposés dans des verres de montre à l'intérieur de dessiccateurs con-

tenant des mélanges sulfuriques de différents titres correspondant à des tensions de vapeur déterminées :

% en SO_4H_2	Tension de vapeur en mm.	
0	17,53	à 20°
20	15,49	» »
30	13,18	» »
40	9,86	» »
80	0,13	» »

Ces dessiccateurs sont eux-mêmes placés dans une pièce subissant des écarts de température assez faibles (minimum 16°, maximum 21° pendant les expériences). Des pesées sont faites à intervalles de temps réguliers après avoir recouvert le premier verre de montre d'un second et avoir assujetti l'ensemble au moyen d'un ressort spécial. Nous évitons ainsi l'influence de l'atmosphère desséchante des cages de balance. Pour faire les calculs nécessaires, nous avons admis conventionnellement que les tensions des atmosphères correspondent à une température moyenne de 20°. Cette approximation peut être critiquée, mais en fait les sels subissant tous ensemble l'action de la température, l'allure générale des phénomènes reste comparable.

Si, à une tension de vapeur déterminée correspondant à un pourcentage d'acide sulfurique connu, le sel envisagé ne prend qu'une quantité d'eau infime, nous le transportons dans un autre dessiccateur contenant moins d'acide sulfurique et correspondant par conséquent à une tension de vapeur plus élevée. En opérant ainsi de proche en proche, nous arrivons à trouver pour chaque sel la tension à partir de laquelle il devient hygroscopique; ce seuil est sa « tension critique » ou tension de la solution saturée.

B. — Applications

D'après les gains ou les pertes de poids dans les dessiccateurs successifs, nous avons essayé d'établir un classement selon lequel les sels vont nous apparaître avec leurs tensions critiques approximatives. Deux exemples illustreront suffisamment ces principes :

1^{er} EXEMPLE. — Expérience avec l'alun de potassium à vingt-quatre molécules d'eau : $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$, SO^4K^2 , 24 OH^2 .

Nombre de jours	Température t°	Tension de vapeur des mé- langes sulfu- riques en mm. de mercure	Gains ou pertes en poids pour cent du sel
1	20	13,18	0,2
3	18	» »	0,1
7	16	» »	0,02
14	19	15,49	0,07
Tension critique			
21	20	17,53	0,3
28	20	» »	2
34	19	» »	2
41	19	» »	2,8
63	18	» »	6,5

C'est donc seulement au-dessus de l'eau pure que ce sel prend de l'eau en quantité appréciable ; nous en concluons que la tension de vapeur de sa solution saturée est intermédiaire entre 15 mm. 49 et 17 mm. 53, et probablement voisine de 17 mm. 53 vers 20°.

2^e EXEMPLE. — Expérience avec le sulfate d'ammonium : $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$:

Nombre de jours	Température t°	Tension de vapeur des mé- langes sulfu- riques en mm. de mesure	Gains ou pertes en poids pour cent du sel
1	18	13,18	0,3
3	17	« «	0,22
6	16	« «	0,41
Tension critique			
8	17	15,49	5,3
11	18	« «	7,6
14	20	« «	10
17	21	« «	12,3
20	19	« «	11,7
23	17	« «	15,3
27	17	« «	22,8
41	18	« «	30,3
44	20	« «	7,6
49	20	9,86	2,7
55	19	« «	0,4

Le sulfate d'ammonium apparaît ici comme devenant hygroscopique sur un mélange à 20 % d'acide sulfurique, correspondant à une tension de vapeur de 15 mm. 49 à 20°; sa tension de vapeur à cette température sera dès lors voisine de cette valeur, ou plus exactement comprise entre 13 mm. 18 et 15 mm. 49.

Remarque : Après avoir fait gagner de l'eau aux divers produits étudiés, nous provoquions chaque fois son départ (total ou partiel), en portant les substances sur des mélanges sulfuriques plus concentrés en acide, c'est-à-dire à tension de vapeur plus faible : cela constituait une vérification.

METHODE UTILISANT L'HYGROMETRE ENREGISTREUR

A.— *Technique*

Pendant que les expériences dans les dessiccateurs se poursuivent, les mêmes sels, soigneusement purifiés et tamisés, sont exposés à l'air libre dans des cristallisoirs en verre de même dimension; dans chacun, nous mettons un volume sensiblement égal de sel; tous les échantillons sont sur une même hauteur de 3 millimètres environ et présentent une surface équivalente de contact avec l'air; nous pouvons procéder à des comparaisons valables.

Ces sels, placés dans une cour, subissent les variations de température et d'état hygrométrique de l'atmosphère sans être soumis, grâce à un auvent, ni à la pluie, ni aux poussières extérieures. Un thermomètre et un hygromètre enregistreurs nous donnent à tout moment les indications nécessaires à l'instant des pesées.

Celles-ci ont lieu chaque fois qu'une modification intéressante se fait sentir dans l'état hygrométrique.

B. — *Résultats expérimentaux*

Suivons par l'expérience la façon dont se comporte à l'air libre un sel très hygroscopique comme l'acétate de potassium ($H_c = 20$ à 20°) et un autre dit « inaltérable à l'air » comme le sulfate de potassium ($H_c = 98,6$ à 20°) :

Nombre de jours	Tempé- rature	Etat hygro- métrique	Gains ou pertes en poids pour cent des deux sels	
	t°	H _e	CH ₃ CO ₂ K	SO ₄ K ₂
1	15	58	26,5 %	— 0,01 %
3,5	14	94	78,8 —	— 0,01 %
6	14	44	86,4 —	0,01 —
8,5	16	90	89,4 —	0,01 —
12,5	14	84	122,1 —	0,02 —
15	10	52	100,7 —	0,1 —
24,5	9	90	117,7 —	0,03 —
26	13	55	123,1 —	0,03 —
33	9	87	120,9 —	0,05 —
45	6	55	105,4 —	0,02 —
57	1	54	74,3 —	0,1 —
63	1	75	70,4 —	0,1 —
71	6	67	94,1 —	0,1 —

Ainsi, l'acétate de potassium se liquéfie rapidement à l'air et même, suivant l'état hygrométrique, attire l'eau jusqu'à diluer considérablement sa solution saturée; au contraire, le sulfate de potassium, quelles que soient les variations de l'état hygrométrique, ne subit aucun changement de poids appréciable.

Ici encore, comme avec les dessiccateurs, nous avons pu par comparaison établir pour un même métal une échelle où les différents sels trouvent une place définie les uns par rapport aux autres.

*
**

L'ordre de classement établi au moyen de dessiccateurs devait coïncider avec celui effectué après exposition à l'air libre; c'est ce qui s'est produit.

Pour certains sels d'un même métal, nous nous sommes donc trouvé en possession de trois données :

1° Celle fournie par la méthode des dessiccateurs;

2° Celle obtenue après étude au moyen de l'hygromètre enregistreur placé à l'air libre;

3° Enfin, celle beaucoup plus précise que notre méthode statique simple nous a donnée.

Pour d'autres sels, au contraire, toujours pour le même métal, nous n'avions que les deux premières données, mais leur classement pouvait nous permettre de les intercaler entre ceux qui avaient séjourné dans notre thermostat.

Le travail a été effectué pour les principaux sels d'ammonium, de potassium, de magnésium, de cuivre et de fer; en voici les résultats :

Sels d'ammonium

Sels	Tension de vapeur de la solution saturée en millimètres de mercure à 20°		H_c	
Acétate : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}^4$	9.33		53.2	
Formiate : HCO_2NH^4	10.32	± 0.96	58.6	± 5.4
Sulfocyanure : SCyNH^4	» »	» »	» »	»
Nitrate : NO_3NH^4	11.25		64.1	
Succinate : $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{NH}^4)_2$	11.67	± 0.42	66.5	± 2.4
Iodure : INH^4	12.1		69.	
Bromure : BrNH^4	12.95		73.8	
Chlorure : ClNH^4	13.3		75.8	
Sulfate : $\text{SO}_4(\text{NH}^4)_2$	13.7		78.1	
Perchlorate : ClO_4NH^4	15.61	± 1.91	89.	± 10.9
Bichromate : $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}^4)_2$	» »	» »	» »	»
Hyposulfite : $\text{S}_2\text{O}_3(\text{NH}^4)_2$	» »	» »	» »	»
Oxalate : $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}^4)_2 \cdot 2\text{OH}_2$	» »	» »	» »	»
Molybdate : $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}^4)_6 \cdot 4\text{OH}_2$	» »	» »	» »	»
Borate : $\text{B}_4\text{O}_7(\text{NH}^4)_2$	» »	» »	» »	»
Benzoate : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{NH}^4$	» »	» »	» »	»

Pour ces sept derniers sels, la tension de vapeur se trouve comprise entre 13 mm. 7 et la tension de vapeur de l'eau; comme d'ailleurs pour le phosphate d'ammonium dont la tension de vapeur à 20° est de 16 mm. 1, soit un $H_c = 91,8$.

Du perchlorate au benzoate, l'augmentation de poids à l'air libre est pour ainsi dire inappréciable.

*
**

Sels de potassium

Sels	Tension de vapeur de la solution saturée en mm. de mercure à 20°		H ₂	
Hydroxyde : OHK	0.8		0.7	
Acétate : CH ₃ .CO ₂ K	3.52		20.	
Hypophosphite : PO ₂ H ₂ K	5.51	± 1.99	31.4	± 11.4
Carbonate neutre : CO ₃ K ²	7.5		42.8	
Sulfocyanure : SCyK	9.7	± 2.1	55.3	± 12.5
Nitrite : NO ₂ K	» »	» »	» »	» »
Citrate : C ₆ H ₅ O ₇ K ₃ .OH ₂	» »	» »	» »	» »
Borotortate : C ³ H ⁴ O ⁴ (BO).CO ₂ K	» »	» »	» »	» »
Iodure : IK	11.9		67.9	
Tartrate de Fe et K : C ⁴ O ⁷ H ⁴ FeK ..	12.5	± 0.6	71.6	± 3.7
Ferrocyanure : FeCy ⁶ K ⁴ . 3 OH ₂	» »	» »	» »	» »
Bromure : BrK	13.2		75.3	
Chlorure : ClK	14.65		83.5	
Sel. de Seignette : C ⁴ H ⁴ KNaO ⁶ . 4 OH ₂ ..	15.45	± 0.8	88.1	± 4.6
Bicarbonate : CO ₃ KH	» »	» »	» »	» »
Nitrate : NO ₃ K	16.25		92.7	
Chromate neutre : CrO ⁴ K ²	16.57	± 0.32	94.5	± 1.8
Oxalate : C ² O ⁴ K ² . OH ₂	» »	» »	» »	» »
Ferricyanure : FeCy ⁶ K ³	» »	» »	» »	» »
Borate : B ⁴ O ⁷ K ² . 5 OH ₂	» »	» »	» »	» »
Phosphate : PO ⁴ H ² K	16.89		96.3	
Permanganate : MnO ⁴ K	16.96	± 0.07	96.75	± 0.45
Antimoniate : Sb ² O ⁷ K ² H ₂ . 4 OH ₂	» »	» »	» »	» »
Chlorate : ClO ₃ K	17.04		97.2	
Alun : SO ⁴ K ² . (SO ⁴) ₃ Al ₂ . 24 OH ₂	17.05		97.2	
Métabisulfite : S ² O ⁵ K ²	17.17	± 0.12	97.9	± 0.7
Bichromate : Cr ² O ⁷ K ²	» »	» »	» »	» »
Sulfate : SO ⁴ K ²	17.3		98.6	

*
**

Sels de magnésium

Sels	Tension de vapeur de la solution saturée en mm. de mercure à 20°	H _c
Chlorure : $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6 \text{ OH}_2$	5.75	32.8
Chlorate : $(\text{ClO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6 \text{ OH}_2$..	valeur très voisine du chlorure	
Nitrate : $(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6 \text{ OH}_2$	— — — — —	
Acétate : $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mg} \cdot 4 \text{ OH}_2$..	— — — — —	
Sulfate : $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7 \text{ OH}_2$	15.7	89.5
Glycérophosphate :		
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4\text{Mg}$..	valeur très voisine du sulfate	
Hypophosphite : $(\text{PO}_2\text{H}_2)_2\text{Mg}$..	16.6 ± 0.9	94.7 ± 5.2
Salicylate : $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2\text{Mg}$..	» »	» » »
Carbonate :		
$3\text{CO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\text{Mg} \cdot 3 \text{ OH}_2$..	» »	» » »
Phosphate : $(\text{PO}_4\text{HMg})_2 \cdot 7 \text{ OH}_2$..	» »	» » »
Tartrate : $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Mg} \cdot 4 \text{ OH}_2$..	» »	» » »

De l'hypophosphite au tartrate, les tensions de vapeur des solutions saturées sont très voisines de celle de l'eau pure et, partant, ces sels ne sont pratiquement pas hygroscopiques.

*
**

Sels de cuivre

Sels	Tension de vapeur de la solution satu- rée en mm. de mercure à 20°	H _c
Nitrate cuivrique neutre :		
$(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6 \text{ OH}_2$..	4.9 ± 4.9	27.9 ± 27.9
Chlorate cuivrique : $(\text{ClO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6 \text{ OH}_2$..	» »	» » » »
Bromure cuivrique : Br_2Cu	» »	» » » »
Chlorure cuivrique : $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2 \text{ OH}_2$...	9.8	55.9
Sulfate ammoniacal :		
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 4 \text{ NH}_3 \cdot \text{OH}_2$..	13.4 ± 3.6	76.4 ± 20.5
Nitrate ammoniacal :		
$(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 4 \text{ NH}_3$..	» » »	» » » »
Formiate : $(\text{HCO}_2)_2\text{Cu} \cdot 4 \text{ OH}_2$	» » »	» » » »
Acétate : $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{OH}_2$	» » »	» » » »
Sulfate : $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{ OH}_2$	17.	96.9

*
**

Sels de fer

Sels	Tension de vapeur de la solution satu- rée en mm. de mercure à 20°		H _v	
Bromure ferrique : Br ³ Fe	5.45	± 5.45	31.1	± 31.1
Chlorure ferreux : Cl ² Fe. 4 OH ²	» »	» »	» »	» »
Nitrate : (NO ³) ² Fe. 6 OH ²	» »	» »	» »	» »
Alun : SO ⁴ K ² . (SO ⁴) ³ Fe ² . 24 OH ²	10.9		62.2	
Citrate ammoniacal	13.9	± 3.	79.3	± 17.1
Fluorure : F ² Fe. 8 OH ²	» »	»	» »	» »
Lactate ferreux : (C ³ H ⁵ O ³) ² Fe. 3 OH ² . » »	» »	»	» »	» »
Sulfate ferreux : SO ⁴ Fe. 7 OH ²	16.9		96.4	

Extension de la Notion d'état hygrométrique critique à certains produits galéniques

Il n'est pas que les produits chimiques parfaitement définis pour souffrir dans leur bonne conservation des variations de l'humidité atmosphérique; nous avons étudié également quelques composés appartenant à la Pharmacie Galénique et dont la qualité est très souvent compromise par la perte de l'eau qu'ils contenaient initialement, ou par une hydratation aux dépens de l'atmosphère.

M. A. ASTRUC ⁽¹⁰⁸⁾ dans son « Traité de Pharmacie Galénique », au chapitre des Extraits, s'exprime en ces termes : « Certains extraits pharmaceutiques se dessèchent à l'air : extraits d'opium, de quinquina; d'autres absorbent l'humidité atmosphérique et tombent plus ou moins en déliquescence : extraits de belladone, de jusquiame, de cigüe... ».

A *priori*, étant donné la complexité de ces mélanges et l'indétermination où nous sommes de leur composition exacte, on peut se demander si, dans de tels cas, on observerait une tension critique comme pour les composés définis simples. C'est pour essayer de répondre à cette question que nous avons étudié deux produits officinaux : l'extrait d'opium et un catgut. Ces deux composés, pourtant très différents l'un de l'autre, se sont montrés comparables dans la limite de

sensibilité de nos observations aux composés définis auxquels nous avons attribué une tension de vapeur approximative dans nos expériences avec les dessiccateurs.

Etendre notre travail au domaine de la Pharmacie Galénique ne semble dès lors pas impossible et permettrait d'être fixé sur le « seuil » à partir duquel le produit envisagé n'est plus conforme aux exigences du Codex. On serait ainsi amené à définir pour chaque substance, dans le groupe particulièrement important des extraits par exemple, un degré hygrométrique critique fixant la condition de parfaite stabilité. Si on envisage les drogues héroïques, une telle conséquence présente un intérêt évident.

Pour les catguts, les conserver dans de mauvaises conditions hygrométriques conduit à modifier leurs constantes mécaniques.

**

EXPÉRIENCE AVEC L'EXTRAIT D'OPIUM

L'extrait d'opium est un extrait aqueux ferme.

Nous avons employé pour son étude la méthode des dessiccateurs : deux à trois grammes d'extrait frais sont placés dans des cristallisoirs sur des mélanges sulfuriques de titre connu ; pendant douze jours, nous effectuons des pesées enregistrant les gains ou les pertes de poids, ce qui nous permet, comme pour les sels, de fixer la tension critique de l'extrait ; les chiffres qui suivent montrent nettement que cette tension critique est comprise entre 8 mm. 69 et 13 mm. 67 soit $11 \text{ mm. } 19 \pm 2,49$, d'où, son état hygrométrique critique se trouve de 70 ± 10 . (Vers 18°).

Tension de vapeur des mélanges sulfuriques à 18°	15 mm 46	13 mm 67	8 mm 69	2 mm 56	0 mm 11
Nombre de jours	Gains ou pertes en poids %				
1	16.2	4.92	— 1	— 1.7	— 1.8
2	19.9	9.5	— 1.4	— 2.4	— 2.4
3	24.5	12.5	— 1.8	— 2.8	— 2.8
5	36.7	17.4	— 2.2	— 3.4	— 3.3
7	44.5	18.6	— 2.5	— 3.9	— 3.9
12'	58.8	20.9	— 3	— 4.5	— 4.7

*
**

EXPÉRIENCE AVEC UN CATGUT

Nous devons à l'obligeance de Monsieur Bernier, l'obtention d'un catgut dont l'origine et les traitements successifs subis sont les suivants :

Il s'agit d'un boyau de mouton prélevé aux abattoirs et transporté en glacière; ce boyau a été fendu, gratté de façon qu'il ne reste plus que la tunique médiane, plongé dans des bains alcalins, blanchi à l'eau oxygénée; plusieurs lanières réunies sont tordues, séchées en chambres tièdes, calibrées et poncées. Il s'agit donc d'un catgut brut devant encore être dégraissé et stérilisé avant d'être livré aux usages chirurgicaux.

Une longueur déterminée de ce catgut pesant environ cinquante centigrammes est placée dans les mêmes conditions que l'extrait d'opium. Voici nos résultats numériques :

Tension de vapeur des mélanges sulfuriques à 18°	15 mm 46	13 mm 67	8 mm 69	2 mm 56	0 mm 11
Nombre de jours	Gains ou pertes en poids %				
1	27.1	19.3	8.4	0.4	— 5.4
2	31	20.8	8.7	0.5	— 5.9
3	33.2	21.2	8.8	0.4	— 6.6
5	37.3	22.9	8.9	0.5	— 6.6
7	38	23	8.9	0.3	— 6.6
12	41.9	23.6	9.1	0.4	— 6.9

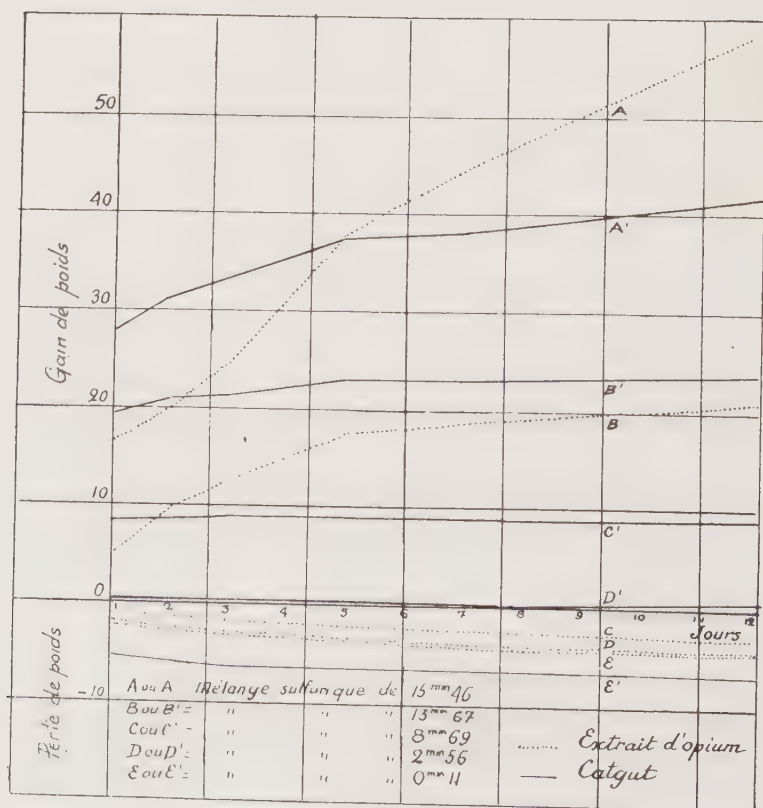


Fig. 14

Expériences avec l'extrait d'opium et un catgut

La tension critique se trouve fixée aux environs de $5,6 \pm 3$ et $\text{He} = 37 \pm 21$.

Pour les deux produits, nous avons fait un graphique (Fig. 14) ; il nous permet de remarquer que le catgut absorbe ou perd très rapidement la quantité de vapeur d'eau correspondant à l'état hygrométrique atmosphérique où il se trouve, et que par la suite, il augmente ou diminue très peu de poids ; au contraire, l'extrait d'opium se comporte comme un des nombreux sels que nous avons étudiés, c'est-à-dire que les gains ou les pertes de poids sont en fonction directe du temps.

CONCLUSIONS

En résumé, notre travail nous a permis de présenter les résultats suivants :

1° Après avoir retracé l'historique des méthodes concernant les mesures des tensions de vapeur des solutions saturées et des tensions de dissociation des hydrates salins, nous avons fait une critique aussi serrée que possible de chacune d'elles. Nous avons noté, en outre, au cours de cette partie de notre travail, toutes les valeurs numériques trouvées avant nous.

2° En conclusion de cette étude critique, nous avons été conduit à choisir une technique à la fois simple et précise, fondée sur la mesure directe des tensions.

3° L'appareillage mis en œuvre a comporté un thermostat de grande capacité et de sensibilité satisfaisante. Par notre dispositif, nous avons pu effectuer parallèlement d'assez nombreuses mesures et faire durer nos observations pendant un temps suffisant pour être assuré de la réalisation des équilibres.

4° La méthode précédente des lectures directes présentant l'inconvénient d'exiger beaucoup de temps, nous avons, pour apporter d'autres données, complété notre travail par l'emploi d'une méthode moins précise, mais plus rapide.

5° Les résultats numériques obtenus de l'une et l'autre manière ont été convertis en « états hygrométriques critiques ».

Un classement général a été opéré pour les valeurs fournies par les lectures directes, ce qui permet, pour une substance donnée, d'être immédiatement fixé d'une façon assez rigoureuse et sans ambiguïté sur ses constantes hygrométriques.

6° Pour les déterminations indirectes faites par la seconde méthode, la précision est malheureusement beaucoup moindre, mais en indiquant leur ordre de grandeur, nous avons apporté ici encore un grand nombre de chiffres qui contribuent à combler une lacune.

7° Nous avons voulu rechercher une relation entre les valeurs des états hygrométriques critiques et, d'une part la solubilité, d'autre part la chaleur d'hydratation. Si quelquefois nous avons constaté une certaine dépendance, il ne nous a pas été possible d'énoncer une règle vraiment générale.

8° Enfin, nous avons essayé de montrer que la méthode que nous avons appliquée à des composés définis est, selon toute vraisemblance, susceptible de rendre de grands services pour l'étude des composés complexes comme ceux qui constituent des médicaments galéniques ou certaines substances naturelles. Nous avons choisi l'exemple de l'extrait d'opium et du catgut, ne pouvant d'ailleurs dans le temps dont nous disposions, approfondir le chapitre ainsi amorcé. Nous voulions seulement montrer une application de notre travail certainement fort utile à la Pharmacie.

Nous espérons que le tableau général des « Etats hygrométriques critiques », que nous avons établi d'après les don-

nées de la bibliographie et nos mesures personnelles, contribuera à préciser les notions de « Délivrescence » et d' « Efflorescence » et à modifier les expressions de ces propriétés dans les ouvrages de Chimie et de Pharmacie.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

PAUL GUERIN

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

A. DAMIENS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLETY

BIBLIOGRAPHIE

La lettre D, indique les résultats numériques trouvés par l'auteur.

1. H. DEBRAY, C. R. **64**. 603. 1867. — C. R. **66**. 194. 1868.
2. LESCOEUR, Thèse Doctorat ès-Sciences, Paris, 5 juin 1888,
« *Recherches sur la dissociation des hydrates salins
et des composés analogues* ».
3. A. DAMIENS, « *Sur l'expression de la déliquescence et de
l'efflorescence* ». C. R. **198**. 1233. 1934. — *Compte-
Rendus du IX^e Congrès International de Chimie pure
et appliquée, Madrid, 1934, Tome III. (Química Inor-
ganica)*.
4. MAGNUS, cité plusieurs fois par différents auteurs, mais
avec une référence fausse. Il nous a été impossible de
retrouver la bonne référence.
5. A. WÜLLNER, Pogg. Ann. **103**. 529. 1858. — **110**. 564. 1860.
6. G. WIEDEMANN, J. Prakt. Chem. (2). **9**. 338. 1874.
7. A. NAUMANN, Ber. **7**. 1573. 1874.
8. H. PRECHT et K. KRAUT, Liebigs Ann. **178**. 129. 1875.
9. A. H. PAREAU, Pogg. Ann. **4**. 39. 1877.
10. G. TAMMANN, Ann. Physik. **24**. 523. 1885.
11. F. M. RAOULT, « *Tonométrie* » 1890.
12. MONDAIN-MONVAL, Thèse Doctorat ès-Sciences 1924 :
« *Recherche sur la dissolution saline* ».
13. M. SAVÉ, Thèse Doctorat en Pharmacie, Paris, 20 mars
1923 : « *Hydrates du chlorure et du bromure
d'uranyle* ».
14. J. MOSER, Wied. Ann. **14**. 62. 1881.
15. H. BOLTE, Z. Physik. Chem. **80**, 338. 1912.
16. J. P. WHITE, Z. Physik. Chem. **86**. 349. 1914.

17. P. APPLEBEY et W. HUGHES, J. Chem. Soc. London **407**^(II), 1798, 1915.
18. JOHNSTON, Z. Physik. Chem. **62**, 330, 1908.
19. F. BAHR, Z. anorg. Chem. **74**, 79, 1911.
20. PRIDEAUX et CAVEN, J. Soc. Ind. **38**, 353^T, 1919. — **39**, 128^T, 1920.
21. G. LEOPOLD et J. JOHNSTON, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1974, 1927.
22. H. W. FOOTE, BLAIR SAXTON et J. K. DIXON, J. Am. Chem. Soc. **54**, 563, 1932.
23. SMITH et MENZIES, J. Am. Chem. Soc. **32**, 1412, 1910.
24. DERBY et YNGVE, J. Am. Chem. Soc. **38**^(II), 1439, 1916.
25. G. EDGER et W. O. SWAN, J. Am. Chem. Soc. **44**^(I), 570, 1922.
26. WARREN W. EWING, J. Am. Chem. Soc. **49**^(II), 1963, 1927.
27. R. ADAMS et R. MERZ, Ind. Eng. Chemistry **24**, 305, 1929.
28. E. O. WHITTIER et S. P. GOULD, Ind. Eng. Chemistry **22**, 77, 1930.
29. P. C. F. FROWEIN, Z. Physik. Chem. **4**, 5, 1887. — **4**, 362, 1887.
30. H. W. B. ROOZEBOOM, Z. Physik. Chem. **4**, 31, 1889.
31. J. L. ANDREAEE, Z. Physik. Chem. **7**, 241, 1891.
32. E. COHEN, Arch. Neerl. Sci. (2), **5**, 295, 1900.
33. C. S. HUDSON, J. Am. Chem. Soc. **30**, 1767, 1908.
34. H. SCHOTTKY, Z. Physik. Chem. **64**, 415, 1908.
35. A. SPERANSKI, Z. Physik. Chem. **70**, 519, 1910. — **78**, 86, 1911. — **84**, 160, 1913.
36. LOSANA. Gazz. Chim. Ital. **53**, 689, 193.
37. C. D. CARPENTER et E. R. JETTE, J. Am. Chem. Soc. **45**^(I), 578, 1923.
38. C. DIETERICI, Ann. Physik. **50**, 47, 1893. — **62**, 616, 1897. — **67**, 859, 1899.
39. J. C. W. FRAZER, B. F. LOVELACE et T. H. ROGERS, J. Am. Chem. Soc. **42**^(II), 1793, 1920.
40. B. F. LOVELACE, J. C. W. FRAZER et SEASE, J. Am. Chem. Soc. **43**^(I), 102, 1921.
41. J. C. W. FRAZER, BAHLKE et B. F. LOVELACE, J. Am. Chem. Soc. **45**^(II), 2930, 1923.

42. A. SMITS et E. SWART, J. Chem. Soc. London **132**(II), 2724. 1929.
43. J. GILLIS, Rec. Trav. Chim. **43**, 135. 1924.
44. SCARPA, Gazz. Chim. Ital. **54**, 876. 1924.
45. JOLLY et BRISCOE, J. Chem. Soc. London. **129**(II), 2154. 1926.
46. H. H. LOWRY et S. O. MORGAN, J. Am. Chem. Soc. **46**(II), 2192. 1924.
47. VON MEYEREN Z. Physik. Chem. **160**A, 272. 1932.
48. F. L. KORTRIGHT, J. Phys. Chem. **3**, 328. 1899.
49. C. J. PEDDLE, J. Chem. Soc. London **105**(I), 1025. 1914.
50. R. E. WILSON, J. Am. Chem. Soc. **43**(I), 704. 1921.
51. A. C. CUMMING, J. Chem. Soc. London **95**(II), 1772. 1909.
52. T. EWAN et W. R. ORMONDY, J. Chem. Soc. London **61**, 769. 1892.
53. J. W. BAIN et C. S. SALMON, J. Am. Chem. Soc. **42**, 426. 1920. — Proc. Roy. Soc. A. **97**, 44. 1920. — J. Chem. Soc. London **119**(II), 1374. 1921.
54. J. R. HEPBURN, J. Chem. Soc. London **135**, 550, 556, 575. 1284. 1932.
55. J. N. PEARCE et R. D. SNOW, J. Phys. Chem. **31**, 231. 1927.
56. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3). **15**, 129. 1845.
57. TAMMANN, Ann. Physik. **33**, 322. 1888.
58. WALKER Z. Physik. Chem. **2**, 602. 1888.
59. W. WILL et G. BREDIG, Ber. **22**, 1084. 1889.
60. W. R. ORNDORFF et H. G. CARRELL, J. Phys. Chem. **4**, 753. 1897.
61. G. TAMMANN, Ann. Physik. **63**, 16. 1897. — Z. Physik. Chem. **27**, 323. 1898.
62. R. HOLLMANN, Z. Physik. Chem. **37**, 193. 1901.
63. E. P. PERMAN, Proc. Roy. Soc. **72**, 72. 1903.
64. H. R. CARVETH et R. E. FOWLER, J. Phys. Chem. **8**, 313. 1904.
65. KAHLLENBERG, Science **22**, 74. 1905.
66. BERKELEY et E. G. J. HARTLEY, Proc. Roy. Soc. (A). **77**, 156. 1906.

67. A. T. LINCOLN et D. KLEIN, *J. Phys. Chem.* **41**, 318. 1907.
68. BERKELEY, HARTLEY et BURTON, *Phil. Trans.* **209**, 177. 1909.
69. F. C. KRAUSKOPF, *J. Phys. Chem.* **14**, 489. 1910.
70. J. R. PARTINGTON, *J. Chem. Soc. London* **99**, 466. 1911.
71. DERBY, DANIELS et GUTSCHE, *J. Am. Chem. Soc.* **36**(I), 793. 1914.
72. WASHBURN et HEUSE, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 309. 1915.
73. BAXTER et STARKWEATHER, *J. Am. Chem. Soc.* **38**(II), 2038. 1916.
74. G. P. BAXTER et J. E. LANSING, *J. Am. Chem. Soc.* **42**^I, 419. 1920.
75. A. W. C. MENZIES, *J. Am. Chem. Soc.* **42**(I), 978. 1920. — **42**(II), 1951. 1920.
76. D. D. JACKSON et J. J. MORGAN, *Ind. Eng. Chemistry* **43**, 110. 1921.
77. W. C. SCHUMB, *J. Am. Chem. Soc.* **45**(I), 342. 1923.
78. E. MACK, G. OSTERHOF et M. KRANER, *J. Am. Chem. Soc.* **45**(I), 617. 1923.
79. BAXTER et COOPER, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 923. 1924.
80. J. N. PEARCE, M. D. TAYLOR et R. M. BARTLETT, *J. Am. Chem. Soc.* **50**(II), 2951. 1928.
81. W. RAMSAY et S. YOUNG, *J. Chem. Soc. London* **47**, 42. 1885.
82. E. B. H. WADE, *Proc. Roy. Soc.* **62**, 376. 1898.
83. W. BILTZ, *Z. Physik. Chem.* **40**, 185. 1902.
84. L. HOLBORN et F. HENNING, *Ann. Physik. (4)*, **26**, 833. 1908.
85. BERKELEY et M. P. APPLEBEY, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **85**, 489. 1911.
86. J. N. BRÖNSTED, *Z. Physik. Chem.* **82**, 621. 1913.
87. A. SPERANSKI, *Z. Physik. Chem.* **84**, 160. 1913.
88. P. PAWLOWITSCH, *Z. Physik. Chem.* **84**, 169. 1913.
89. R. WRIGHT, *J. Chem. Soc. London* **415**, 1165. 1919.
90. E. M. BAKER et V. H. WAITE, *Chem. Met. Eng.* **25**, 1174. 1921.

91. A. SMITH et A. W. C. MENZIES, J. Am. Chem. Soc. **32**. 897. 1910.
92. LINEBARGER, Z. Physik. Chem. **13**. 500. 1894.
93. J. M. VAN BEMMELN, Z. anorg. Chem. **13**. 233. 1897.
94. H. W. FOOTE et S. R. SCHOLES, J. Am. Chem. Soc. **33**. 1309. 1911.
95. A. A. NOYES et L. R. WESTBROOK, J. Am. Chem. Soc. **43**⁽¹⁾; 726. 1921.
96. N. V. SIDGWICK, J. Chem. Soc. London **417**⁽¹¹⁾. 1340. 1920.
97. N. V. SIDGWICK et E. K. EWBANK, J. Chem. Soc. London **125**⁽¹¹⁾. 2268. 1924.
98. I. H. DERBY et J. W. MARDEN, J. Am. Chem. Soc. **35**. 1767. 1913.
99. MACISEVSKY, J. Soc. Phys. Chem. Russ. **48**. 116. 1917.
100. PARANJPE, J. Indian Inst. Sci. **2**. 59. 1918.
101. HARTUNG, Trans. Faraday. Soc. **15**. 150. 1920.
102. GERASINOW, J. Soc. Phys. Chim. Russ. **45**. 1666. 1913.
103. BERGMANN, J. Soc. Phys. Chim. Russ. **55**. 177. 1925.
104. H. HERISSEY, Thèse agrégation Pharmacie, 3 mai 1909 :
« *Altérations et conservation des médicaments chimiques et galéniques* ».
105. A. UPSHER SMITH. The Pharmaceutical Journal (4). **22** 31. 63. 84. 1906.
106. François GAY, Thèse agrégation Pharmacie, 1884 :
« *Altérations dites spontanées des médicaments chimiques* ».
107. Jean-Baptiste SIMON, Thèse Pharmacie, Montpellier, 1877 : « *Des altérations des substances médicamenteuses et de leur conservation* ».
108. *Codex Medicamentarius Gallicus* — *Pharmacopée Française*, 1908 et suppléments.
109. *Pharmacopée Belge*, 4^e Edition, 1930.
110. *The British Pharmacopœia*, 1932.
111. *Deutsches Urneibuch*, 6 Uusgabe, 1926.
112. *Formulaire Pharmaceutique des Hôpitaux Militaires*. Tome I, 1930.
113. A. ASTRUC, *Traité de Pharmacie Galénique*, 1928.

